



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/20235 (43) Date de publication internationale: 29 avril 1999 (29.04.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02145</p> <p>(22) Date de dépôt international: 7 octobre 1998 (07.10.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/13240 22 octobre 1997 (22.10.97) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et</p> <p>(75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): RONDEAU, Christine [FR/FR]; 10 bis, rue de Verdun, F-78500 Sartrouville (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal – D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: COMPOSITION FOR DYEING KERATIN FIBRES AND DYEING METHOD USING SAME</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a ready-to-use composition for dyeing keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as hair comprising, in an appropriate dyeing medium, at least a direct cationic dye properly selected, and at least a direct nitrated benzene dye, and the dyeing method using said composition.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique convenablement sélectionné, et au moins un colorant direct nitré benzénique, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Irlande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture des fibres kératiniques, 5 et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique convenablement sélectionné, et au moins un colorant direct nitré benzénique, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est bien connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs et en particulier des colorants directs nitrés benzéniques. Les colorants directs ont cependant l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en 15 particulier vis-à-vis des shampooings.

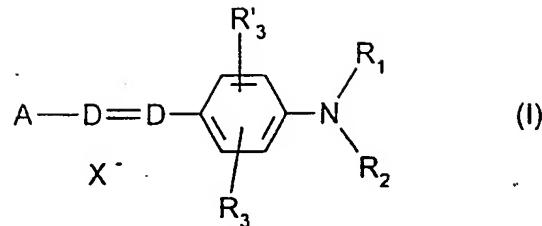
Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures capables de conduire à des colorations puissantes, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les 20 cheveux, en associant au moins un colorant direct cationique convenablement sélectionné, et au moins un colorant direct nitré benzénique.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

25 L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

30 - au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

a) les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

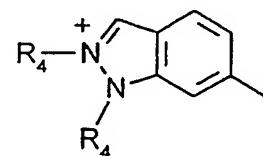
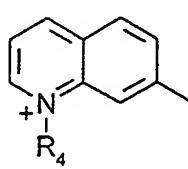
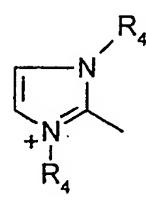
5 D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ; ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

10 R₃ et R'₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C₁-C₄ ou acétyloxy,

15 X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

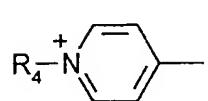
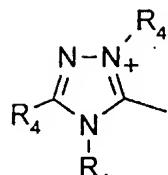
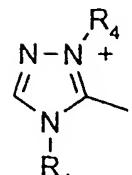
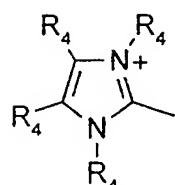
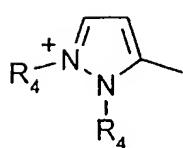
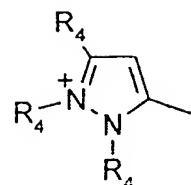
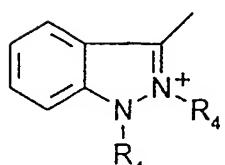
20 A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :



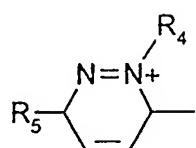
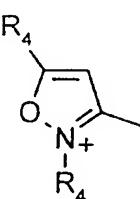
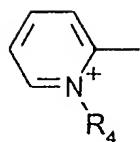
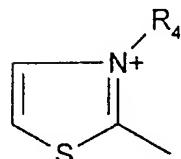
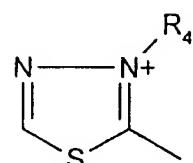
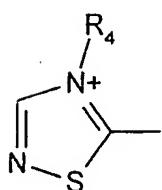
A₁

A₂

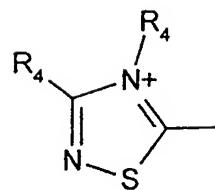
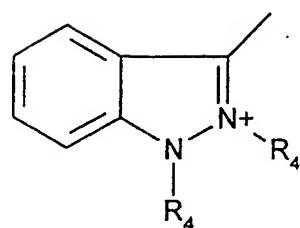
A₃

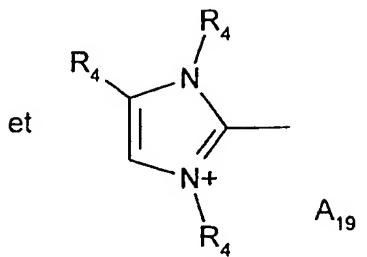
A₄A₅A₆A₇A₈A₉

5

A₁₀A₁₁A₁₂A₁₃A₁₄A₁₅

10

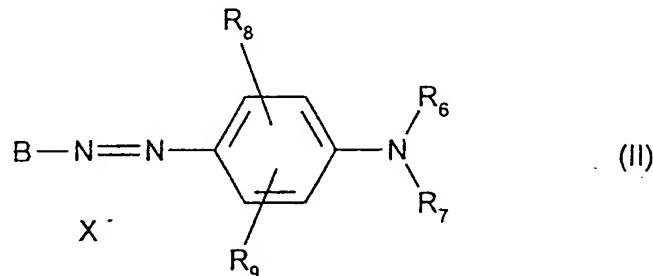
A₁₆A₁₇A₁₈



5 dans lesquelles R_4 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R_5 représente un radical alcoxy en C_1 - C_4 , sous réserve que lorsque D représente $-CH$, que A représente A_4 ou A_{13} et que R_3 est différent d'un radical alcoxy, alors R_1 et R_2 ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :

10



dans laquelle :

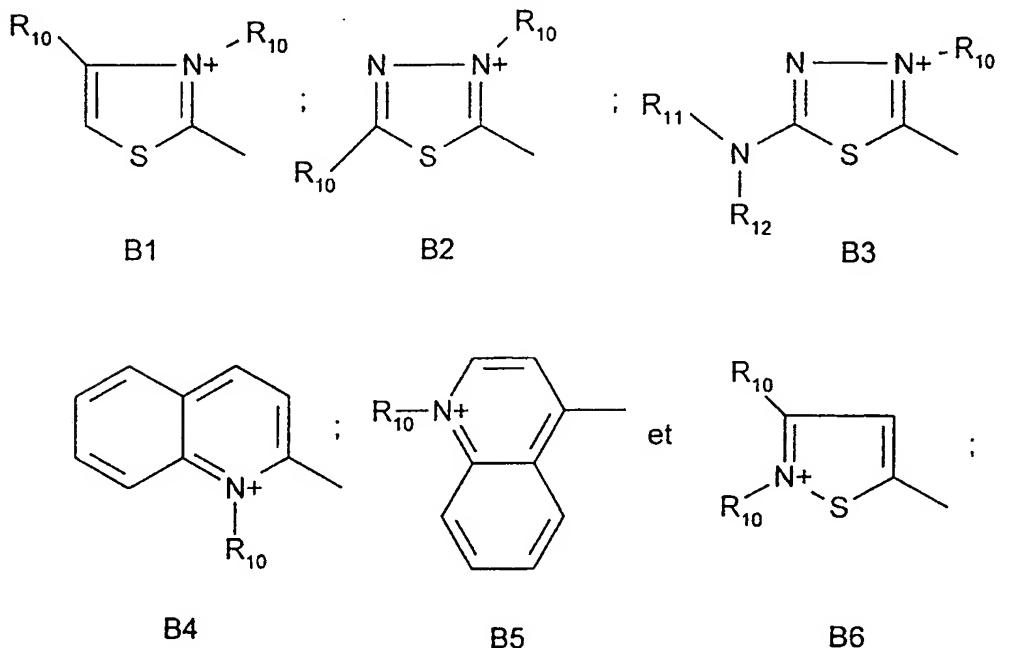
15 R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

18 R_7 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical $-CN$ ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R_6 un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être 20 substitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 ,

- R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, un radical -CN,
- 5 X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :

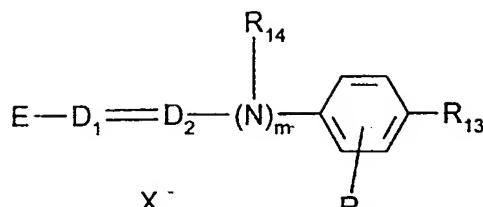
10



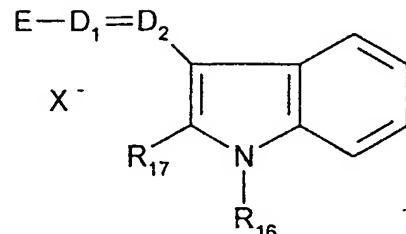
dans lesquelles R₁₀ représente un radical alkyle en C₁-C₄, R₁₁ et R₁₂, identiques ou

15 différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



(III)



(III')

dans lesquelles :

5 R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C₁-C₄, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné

10 et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C₁-C₄,

R₁₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

15 R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

D₁ et D₂, identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

20

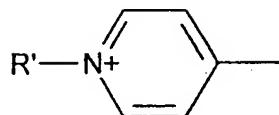
m = 0 ou 1,

étant entendu que lorsque R₁₃ représente un groupement amino non substitué, alors D₁ et D₂ représentent simultanément un groupement -CH et m = 0,

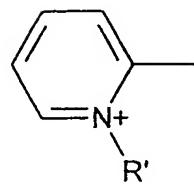
25

X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

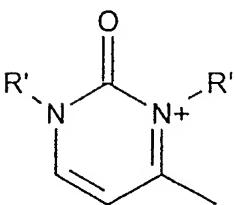
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



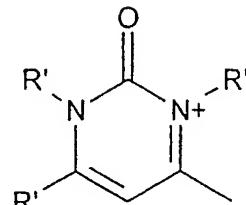
E1



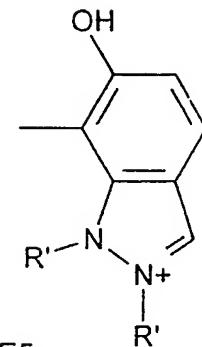
E2



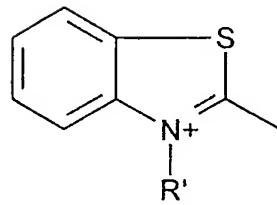
E3



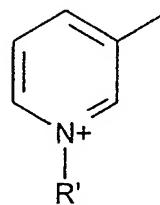
E4



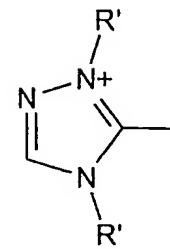
E5



E6



E7

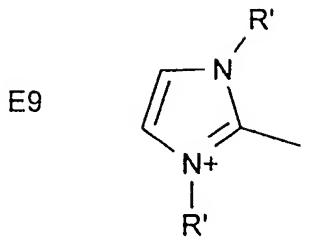


E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

10

lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :



dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄,

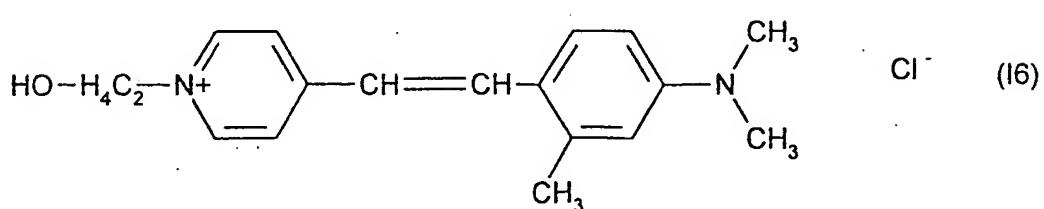
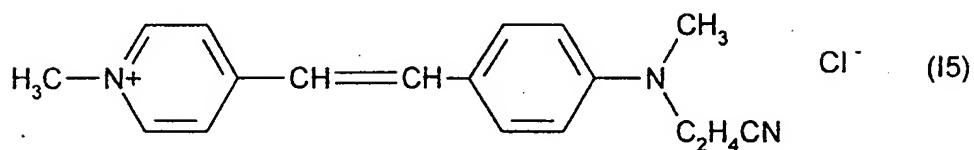
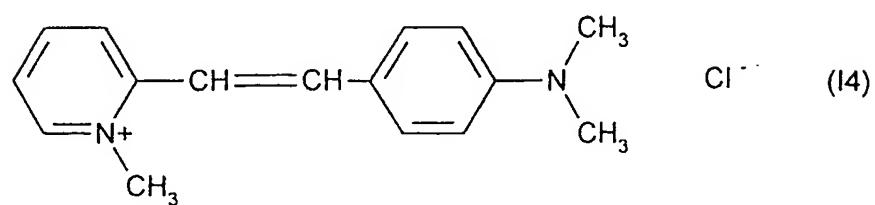
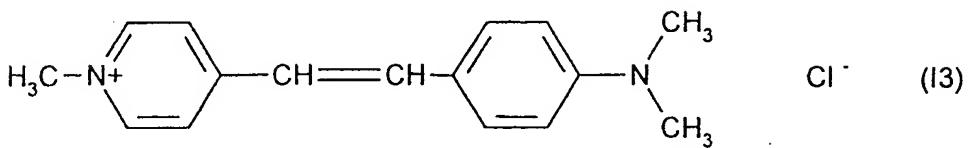
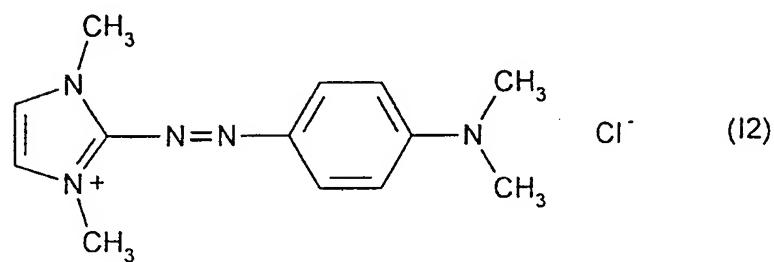
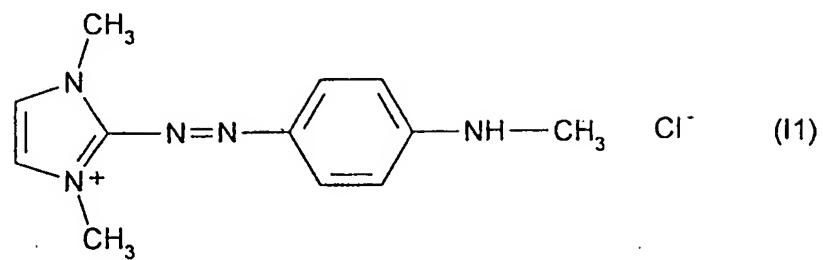
5 - et au moins un colorant direct nitré benzénique.

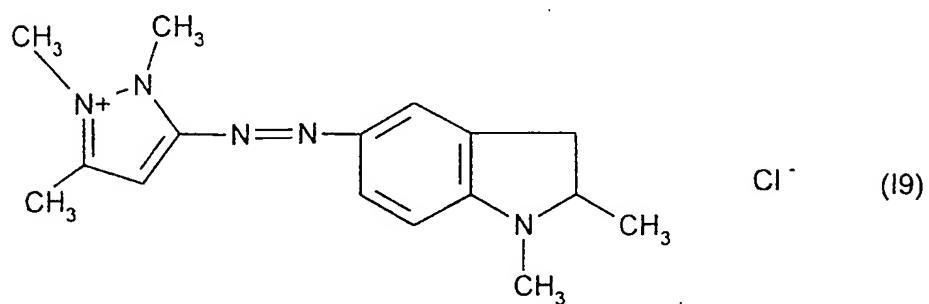
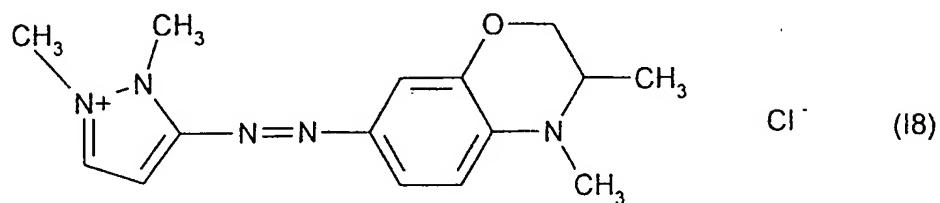
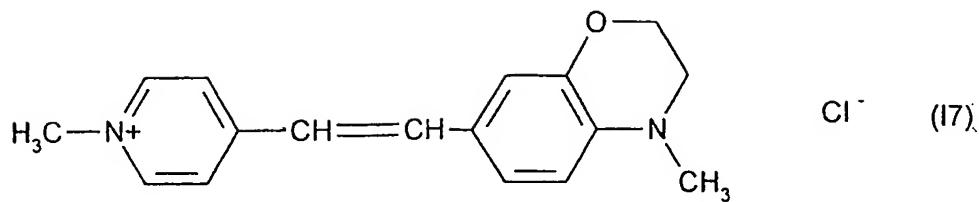
La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes, chromatiques, présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents 10 atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

15 L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

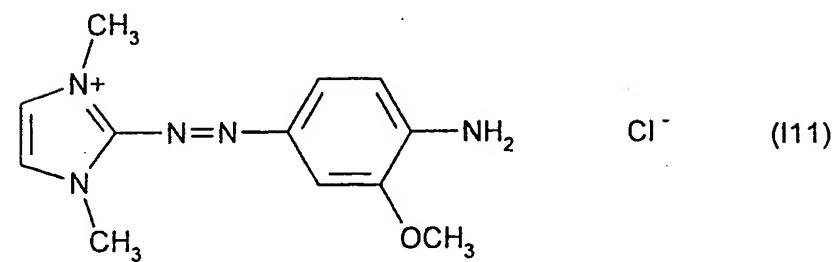
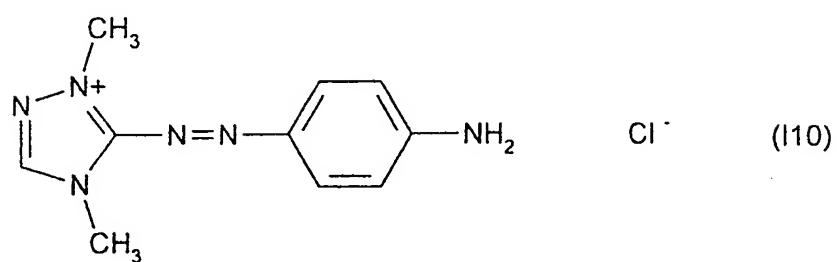
Les colorants directs cationiques de formules (I), (II), (III) et (III') utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets 20 WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

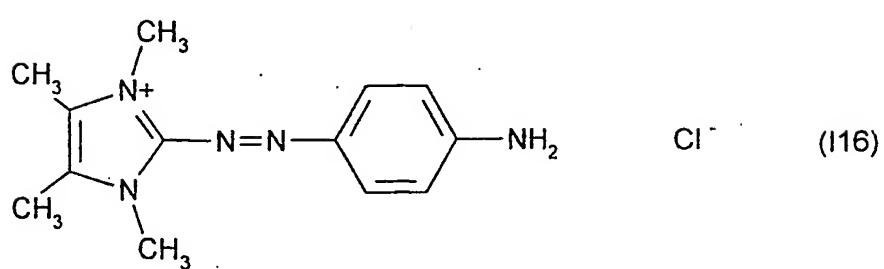
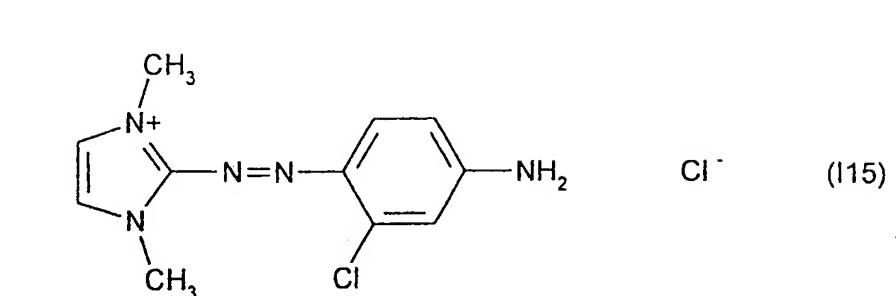
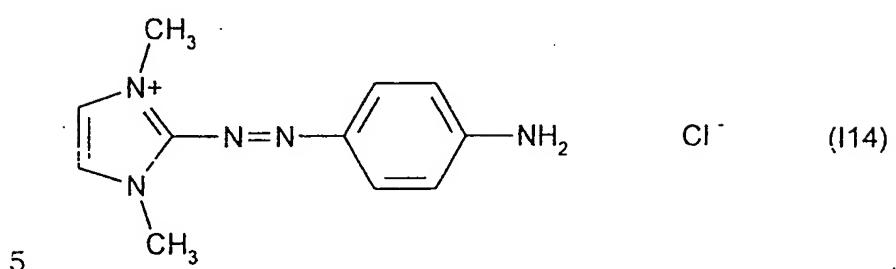
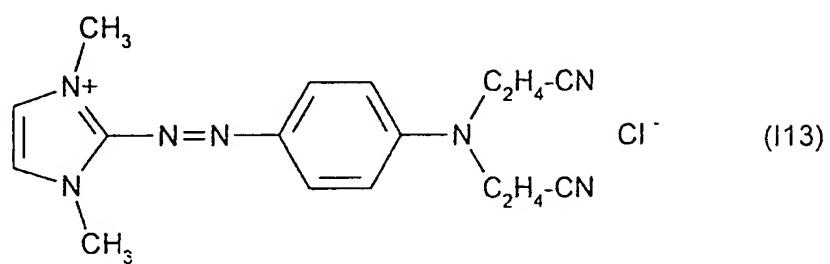
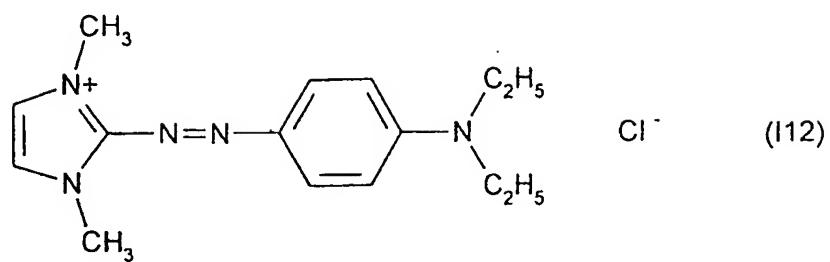
Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I52) 25 suivantes :

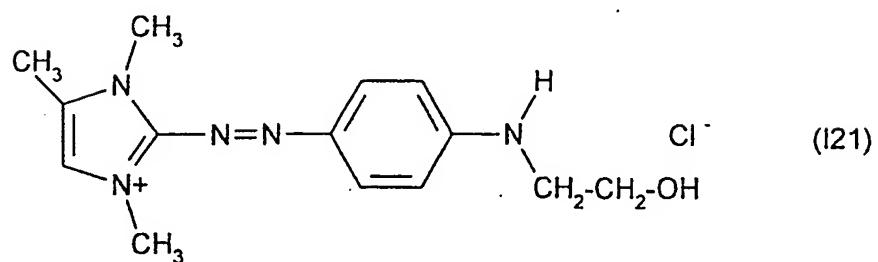
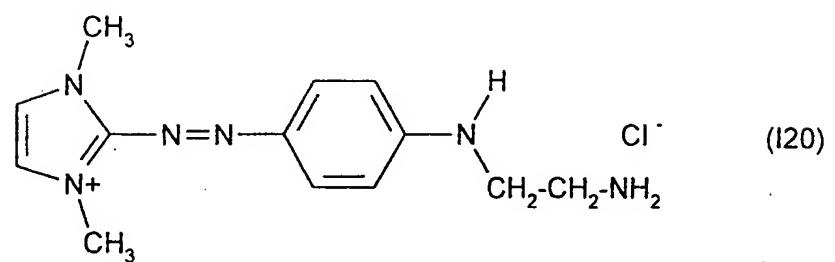
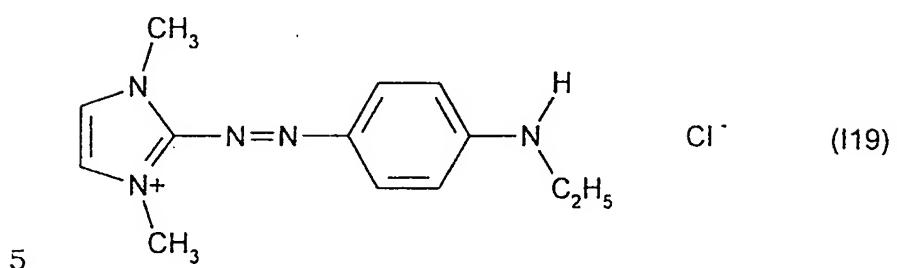
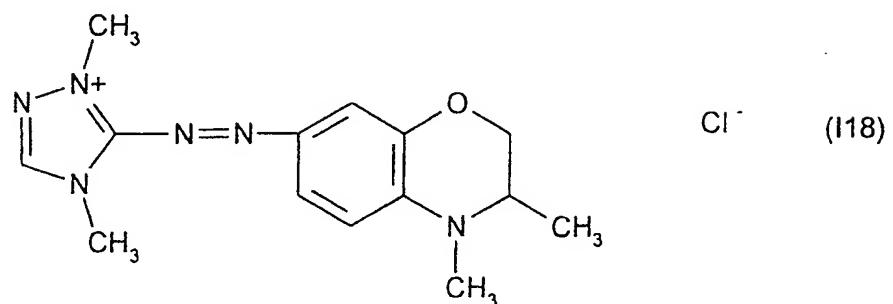
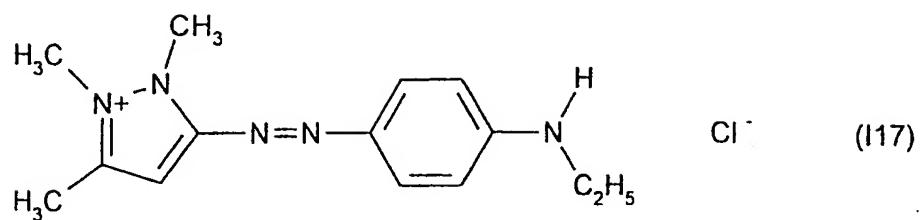


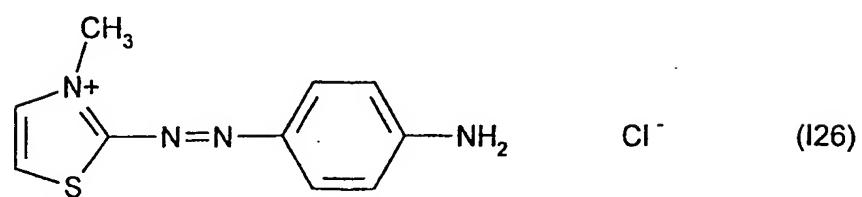
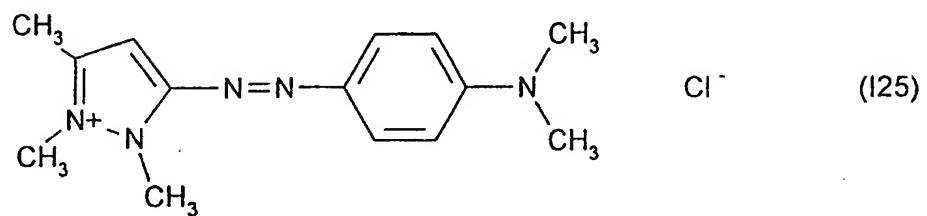
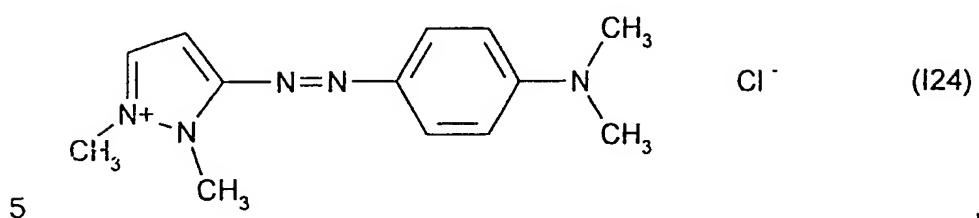
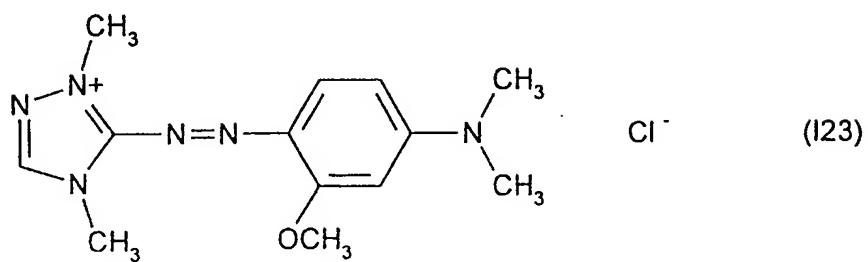
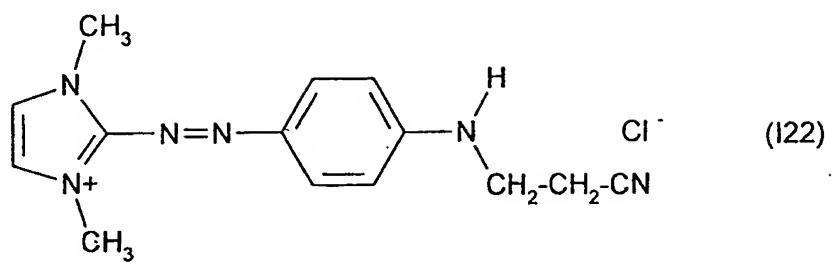


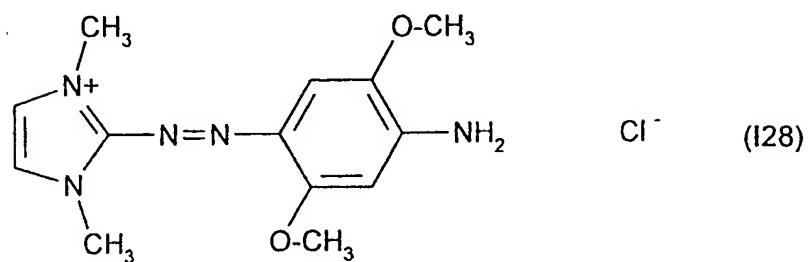
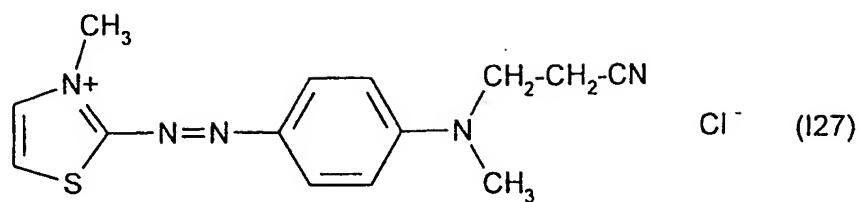
5



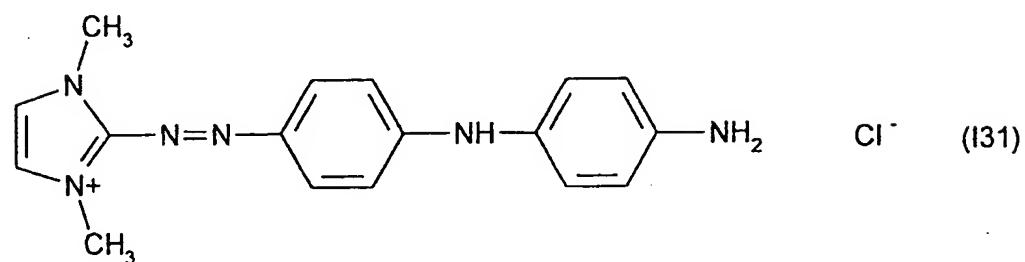
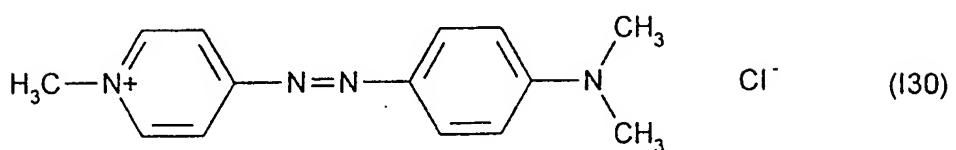
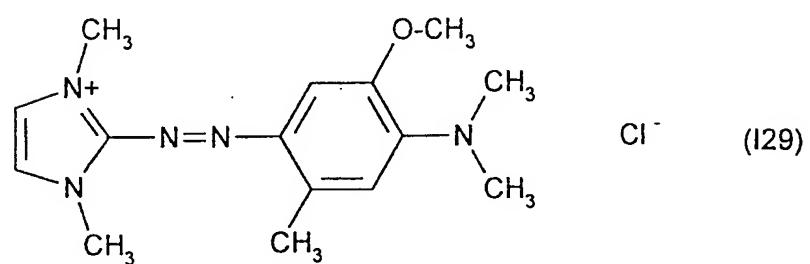


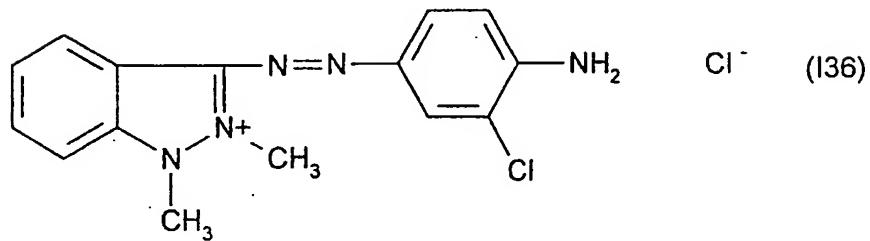
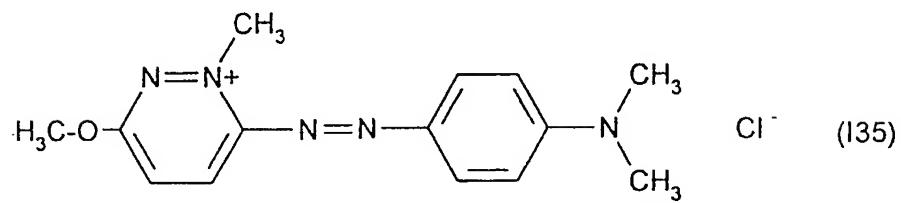
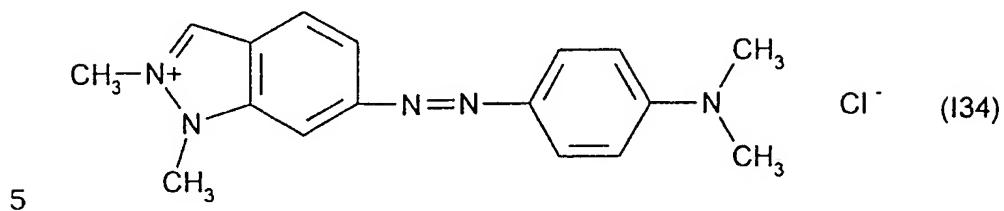
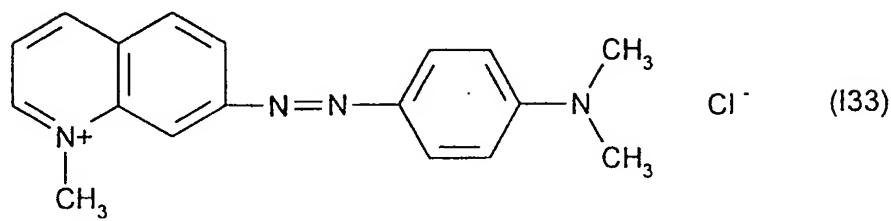
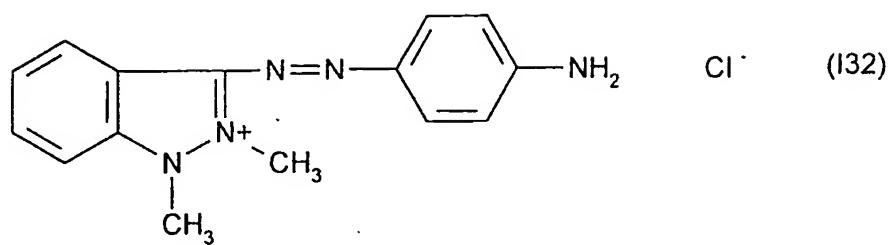


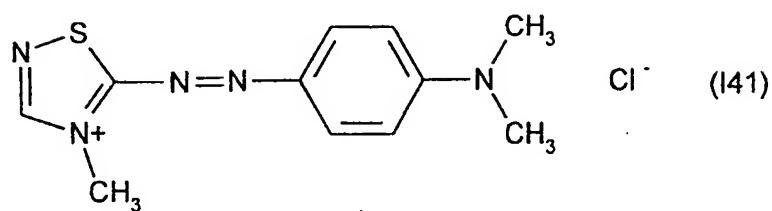
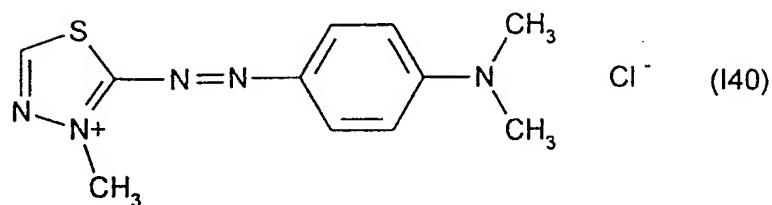
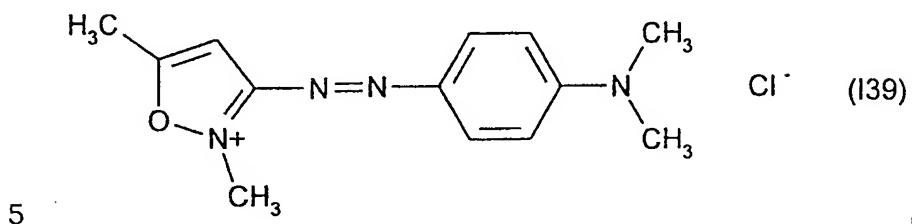
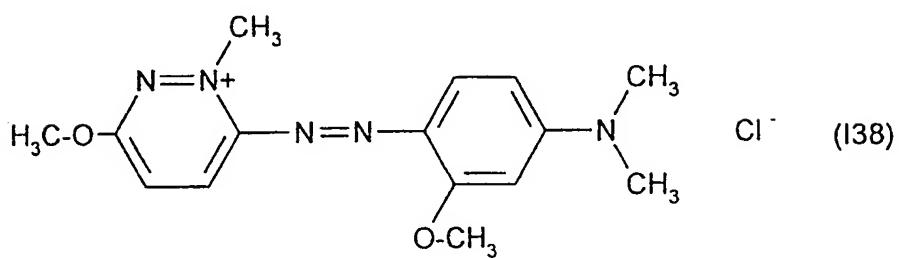
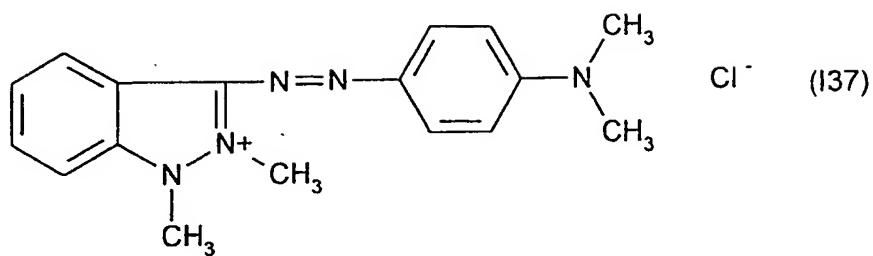


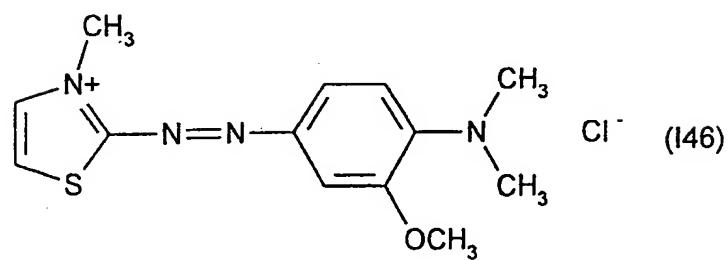
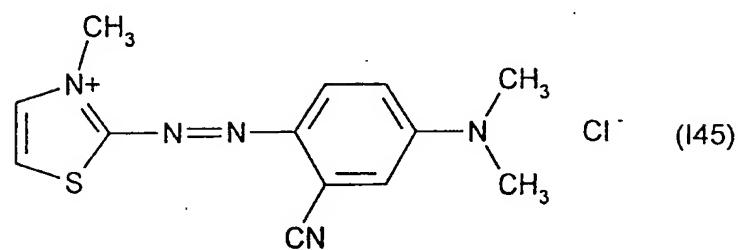
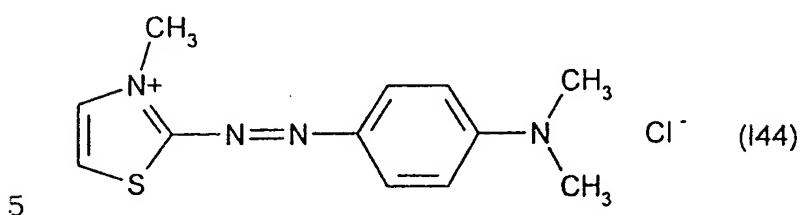
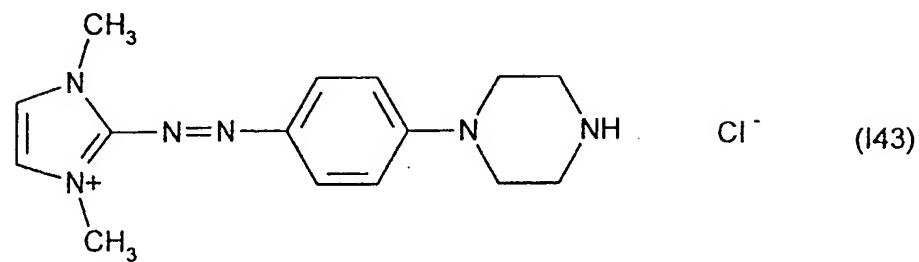
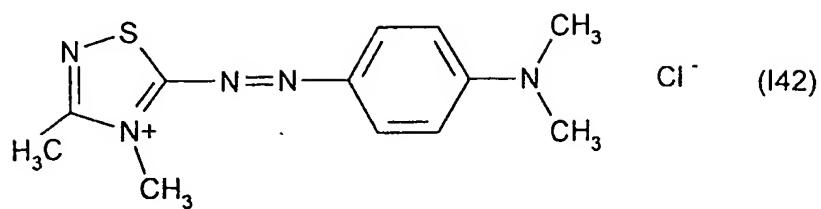


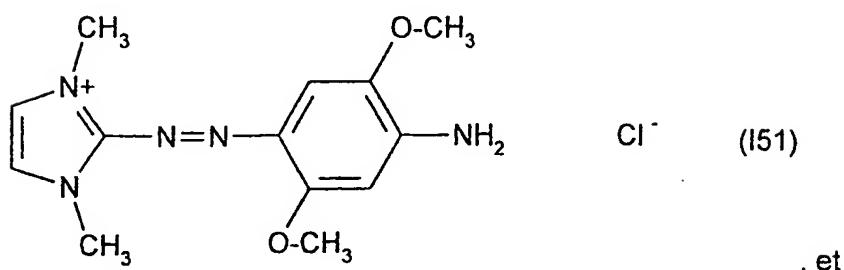
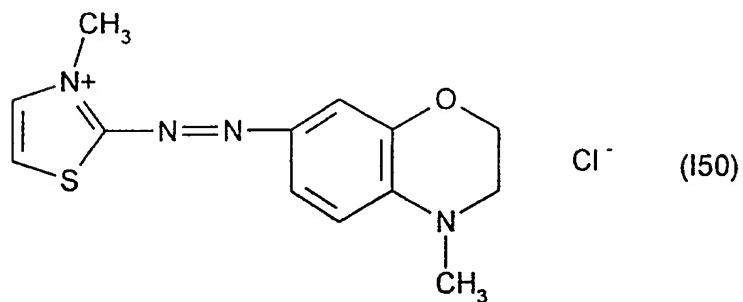
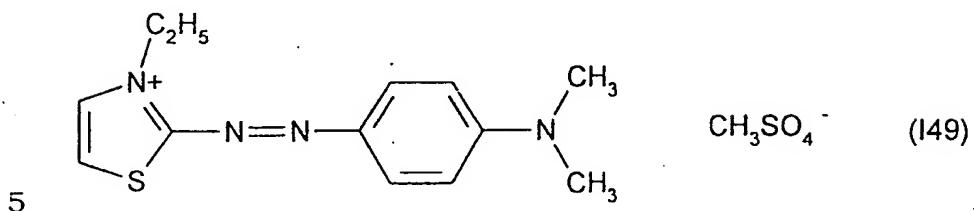
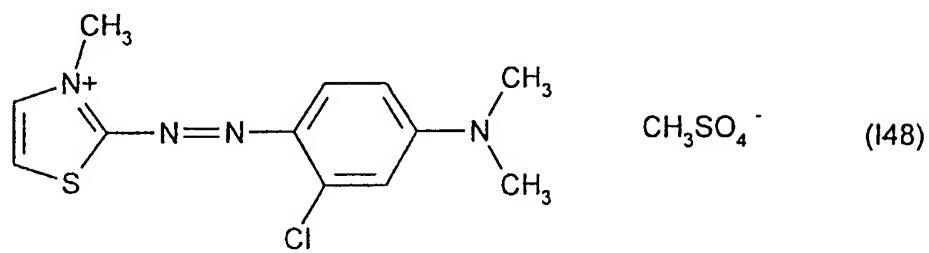
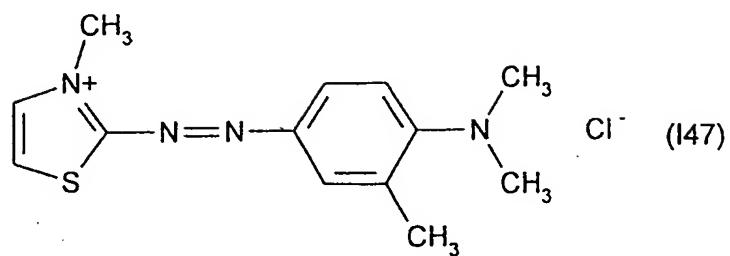
5



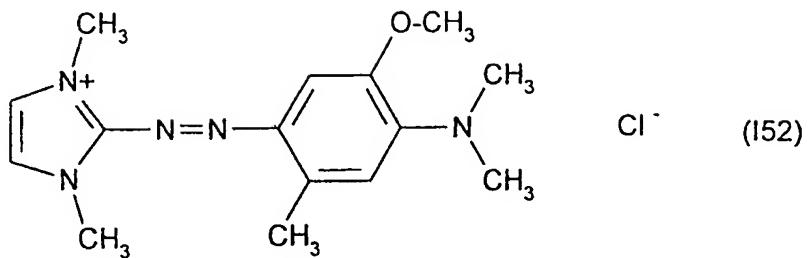








et

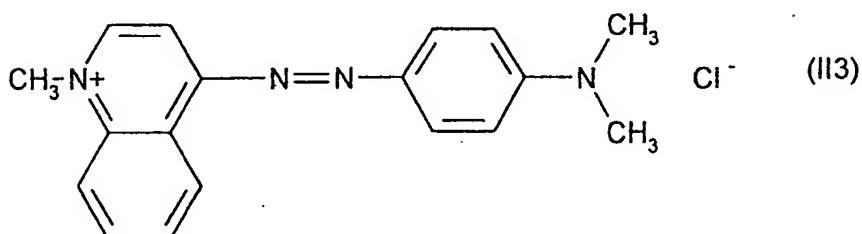
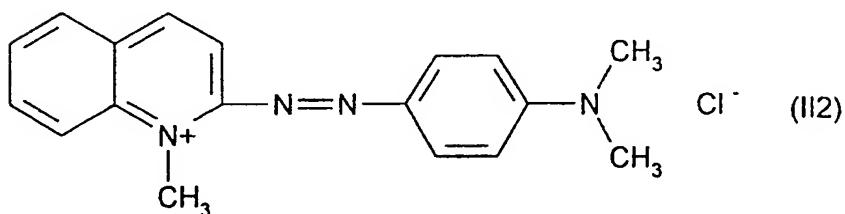
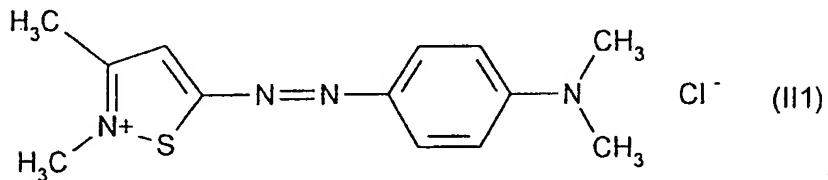


Parmi les composés de structures (I1) à (I52) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (I1), (I2), (I14) et (I31).

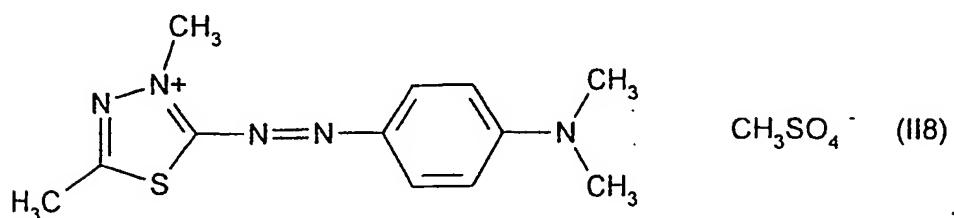
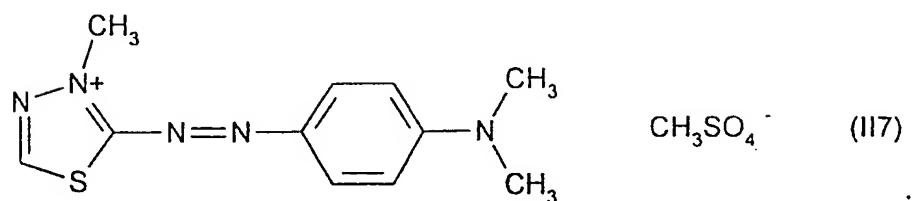
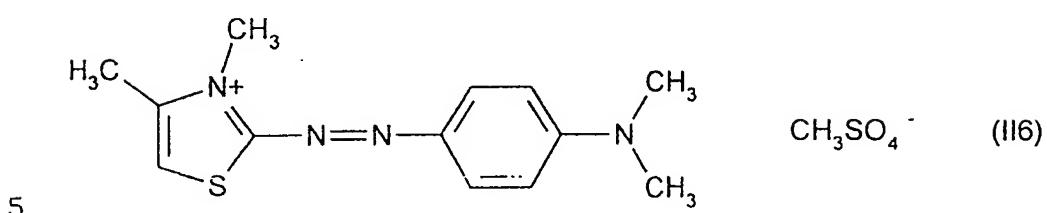
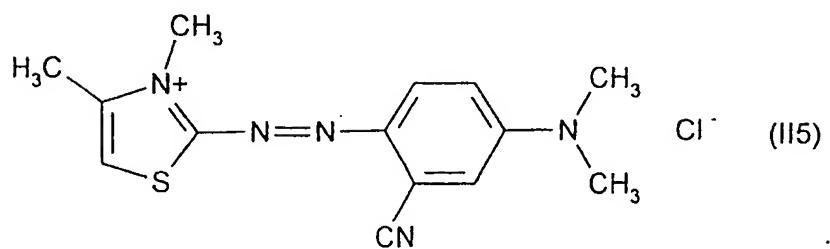
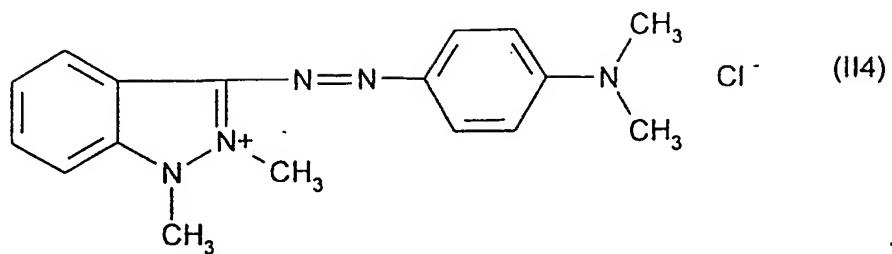
5

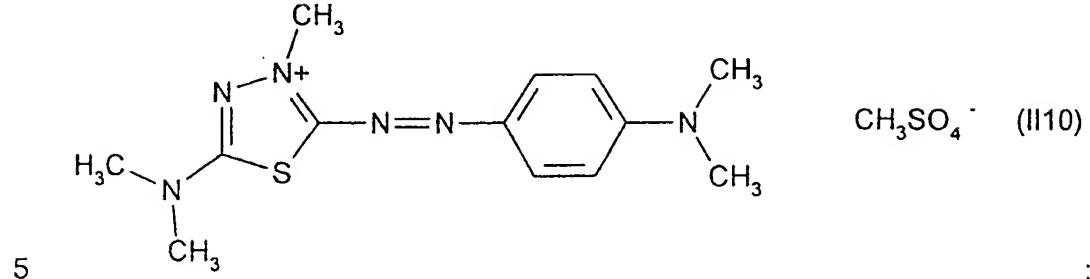
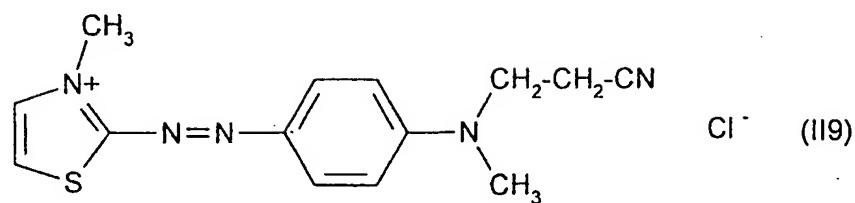
Parmi les colorants directs cationiques de formule (II) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :

10

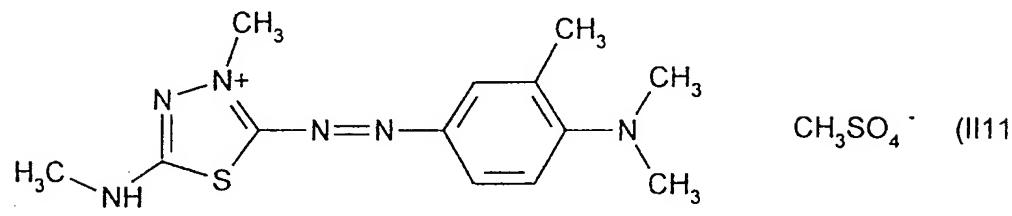


15

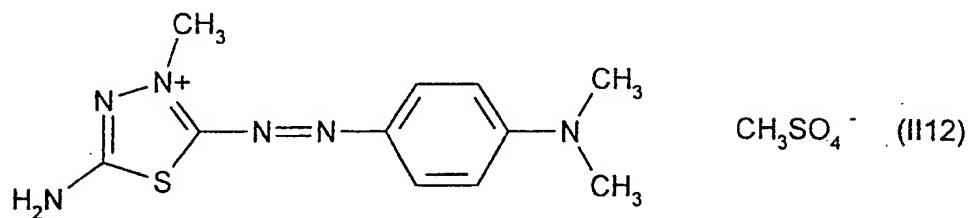




5



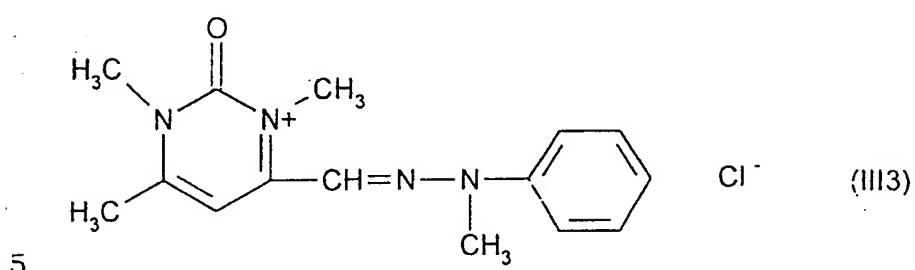
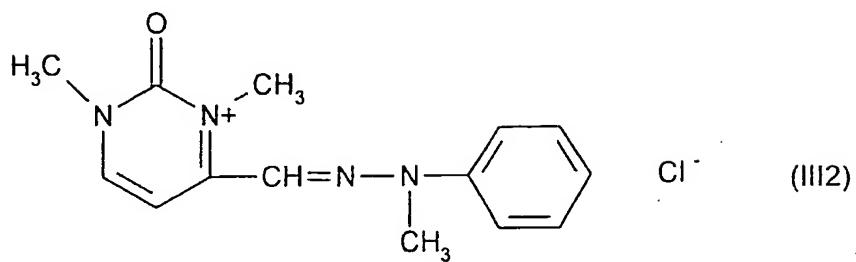
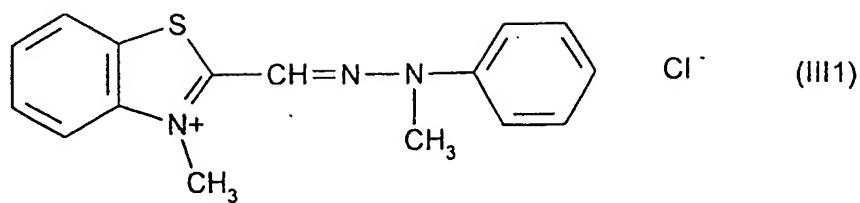
; et



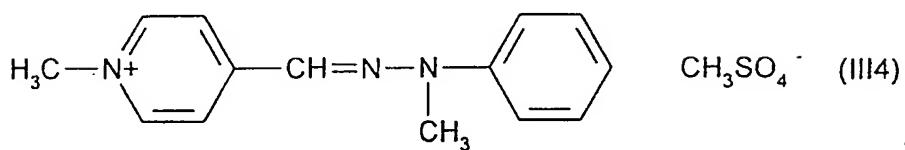
10

Parmi les colorants directs cationiques de formule (III), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtées à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :

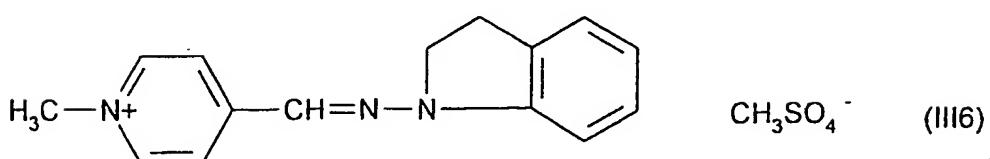
15

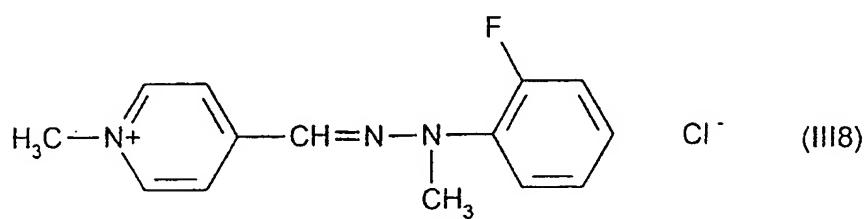
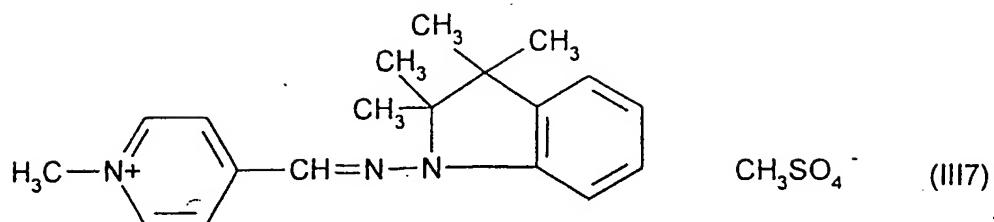


5

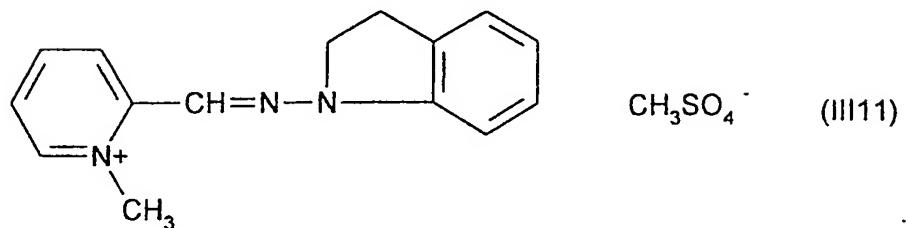
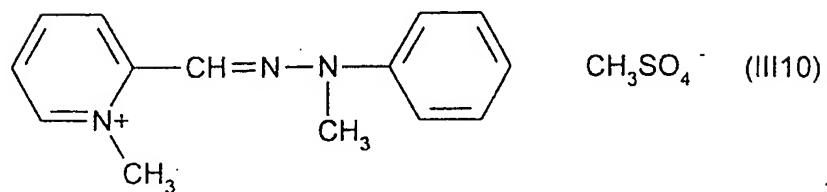
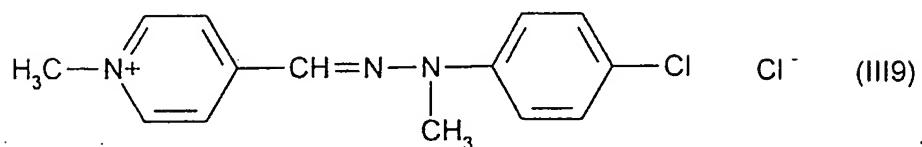


10

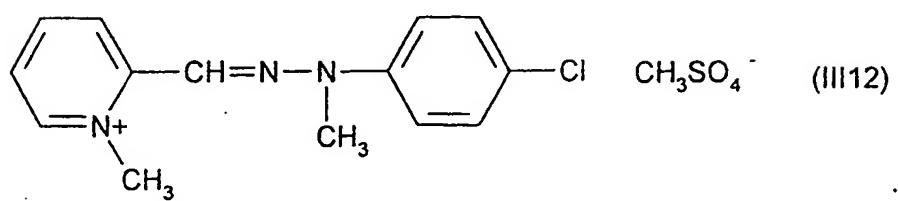


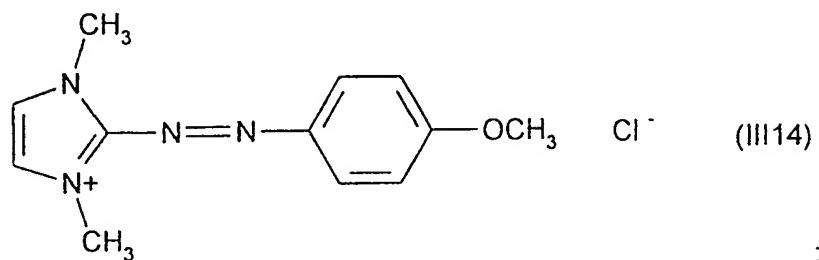
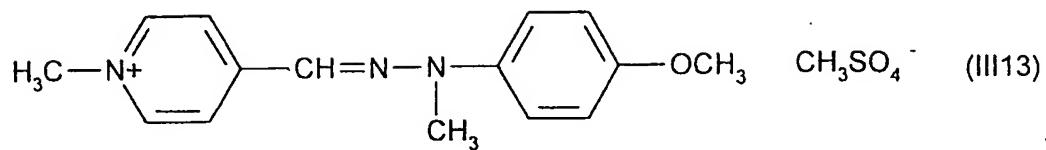


51

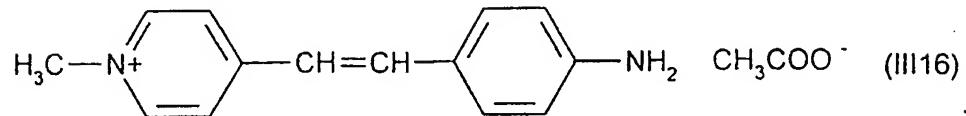
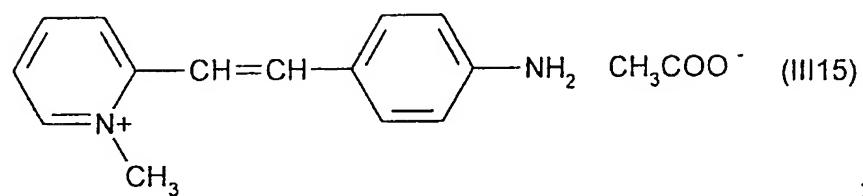


10

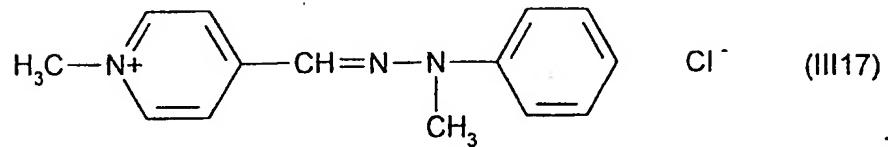




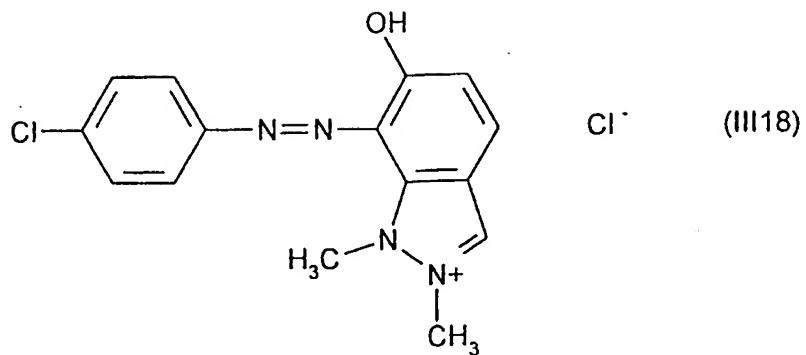
5



10



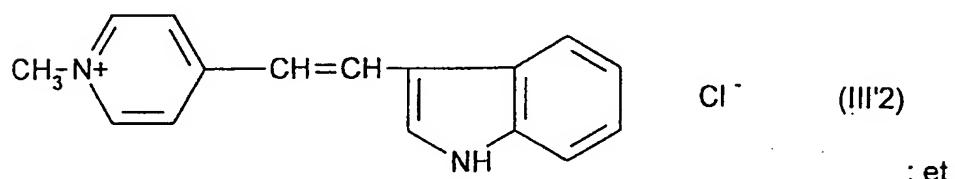
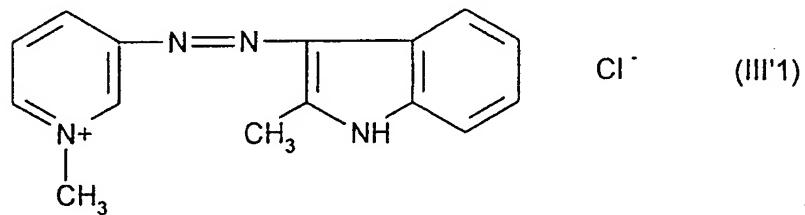
; et



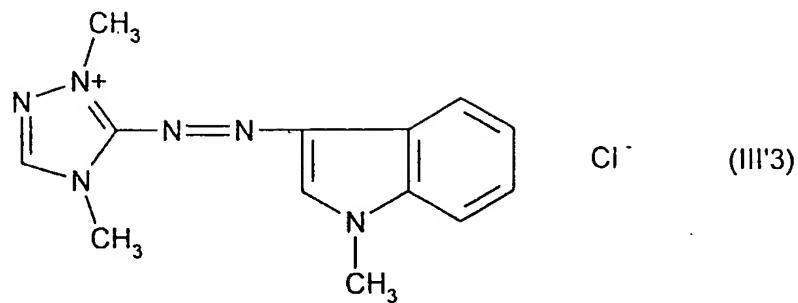
Parmi les composés particuliers de structures (III1) à (III18) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement les composés répondant aux structures (III4), (III5) et

5 (III13).

Parmi les colorants directs cationiques de formule (III'), utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés répondant aux structures (III'1) à (III'3) 10 suivantes :

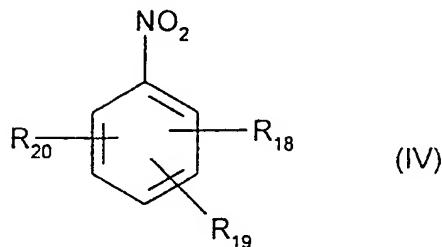


15



Le ou les colorants directs cationiques utilisés selon l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition 5 tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le ou les colorants directs nitrés benzéniques pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence 10 choisis parmi les composés de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- R₁₈ représente un radical amino ; un radical amino monosubstitué ou disubstitué 15 par un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, monoalkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, uréidoalkyle en C₁-C₄, aryle, aryle dont le cycle aryle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino,

20

- R₁₉ représente un atome d'hydrogène ; un radical amino ; hydroxyle ; alkyle en C₁-C₄ ; alcoxy en C₁-C₄ ; monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ; polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄ ; aminoalcoxy

- en C₁-C₄ ; un radical amino monosubstitué ou disubstitué par un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, monoalkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, uréidoalkyle en C₁-C₄, aryle, aryle dont le cycle aryle est substitué par un ou 5 plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino ;
 - R₂₀ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, ou un groupement nitro.

10 Parmi les colorants nitrés benzéniques de formule (IV) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 4-N-(β-uréidoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 4-(N-éthyl N-β-hydroxyéthyl)amino 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,

15 - le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-méthyl nitrobenzène,

- le 5-chloro 3-N-(éthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 5-amino 3-chloro 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 5-hydroxy 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino nitrobenzène,

20 - le 1,3-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 4-chloro 6-nitro benzène,

- 2,4-diamino nitrobenzène,
- le 3,4-diamino nitrobenzène,
- le 2,5-diamino nitrobenzène,
- le 3-amino 4-hydroxy nitrobenzène,

25 - le 4-amino 3-hydroxy nitrobenzène,

- le 5-amino 2-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-amino 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 4-amino 3-hydroxy nitrobenzène,
- le 5-amino 2-hydroxy nitrobenzène,

30 - le 2-amino 3-hydroxy nitrobenzène,

- le 2-amino 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,

- le 2-amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2,5-N,N'-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène,
- 5 - le 2-N-(méthyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-méthyl N- β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2,5-N,N'-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-hydroxy nitrobenzène,
- 10 - le 3-méthoxy 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 4- β -hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- le 2-amino 3-méthyl nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-chloro 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- 15 - le 2-amino 4-méthyl 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-méthoxy nitrobenzène,
- le 2-amino 5- β -hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 3-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- 20 - le 3- β -hydroxyéthoxy 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 4- β , γ -dihydroxypropoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5- β -hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5- β , γ -dihydroxypropoxy nitrobenzène,
- le 2-hydroxy 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- 25 - le 2-N-(méthyl)amino 4-méthyl 5-amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-isopropyl 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-méthyl N- β , γ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène,
- le 3-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β , γ -dihydroxypropyl)amino nitrobenzène,
- 30 - le 2-amino 4-méthyl 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,

- le 2-amino 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-méthoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-N,N-(diméthyl)amino nitrobenzène,
- 5 - le 3-amino 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 3- β -aminoéthyloxy 4-amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-(N- δ -amino n-butyl)amino nitrobenzène,
- 10 - le 2-N-(γ -amino n-propyl)amino 5-N,N-(diméthyl)amino nitrobenzène,
- le 3-méthoxy 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-chloro 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-méthoxy nitrobenzène,
- 15 - le 2-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4- β -hydroxyéthyloxy nitrobenzène,
- le 3- β -hydroxyéthyloxy 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-aminoéthyloxy nitrobenzène,
- 20 - le 3-hydroxy 4-N-(β -aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 5- β -hydroxyéthyloxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β -aminoéthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène,
- l' [hydroxy-2 N-(β -hydroxyéthyl)amino-3 nitro-6] benzyloxy]-2 éthylamine, et
- l' [hydroxy-2 N-(β -hydroxypropyl)amino-3 nitro-6] benzyloxy]-2 éthylamine.

25

Parmi les colorants nitrés benzéniques de formule (IV) ci-dessus, on préfère tout particulièrement :

- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 4-N-(β -uréidoéthyl)amino nitrobenzène,
- 30 - le 4-(N-éthyl N- β -hydroxyéthyl)amino 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-méthyl nitrobenzène,

- le 5-chloro 3-N-(éthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 5-amino 3-chloro 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 5-hydroxy 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino nitrobenzène,
- 5 - le 1,3-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 4-chloro 6-nitro benzène,
- le 3,4-diamino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-amino 3-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- 10 - le 2-amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-méthoxy nitrobenzène, et
- 15 - le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-β-hydroxyéthyoxy nitrobenzène.

Le ou les colorants nitrés benzéniques représentent de préférence de 0,0005 à 15 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 10 % en poids 20 environ de ce poids.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut en outre renfermer une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs. Ces bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les 25 paraphénylénediamines, les para-aminophénols, les orthophénylénediamines et les bases hétérocycliques telles que par exemple les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques. Les coupleurs peuvent notamment être choisis parmi les métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs 30 hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les

dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont présentes, la ou les bases d'oxydation représentent de 5 préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8 % en poids environ de ce poids.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 10 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre 15 des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment chcis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Lorsqu'une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs sont 20 utilisés, alors la composition tinctoriale prête à l'emploi peut en outre renfermer au moins un agent oxydant choisi par exemple parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à deux électrons.

25

Parmi les oxydo-réductases à 2 électrons pouvant être utilisées à titre d'agent oxydant dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

30

Selon l'invention, l'utilisation des uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique est particulièrement préférée.

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'Arthrobacter globiformis, ainsi que l'uricase d'Aspergillus flavus.

5 La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

10 Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

15 Lorsqu'une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons est utilisée conformément à l'invention, la composition tinctoriale prête à l'emploi peut en outre renfermer un ou plusieurs donneurs pour ladite enzyme.

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats participant au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

20

La nature du donneur (ou substrat) utilisé varie en fonction de la nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on peut citer l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

30

Lorsqu'ils sont utilisés, le ou les donneurs (ou substrats) représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition

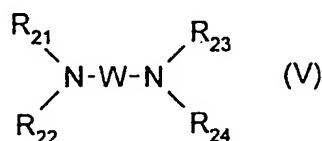
tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl-2-amino-1-propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₁, R₂₂, R₂₃ et R₂₄,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également 5 renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que par exemple des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

10

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions 15 envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser 20 une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Lorsque la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention renferme au moins une base d'oxydation et/ou au moins un coupleur et au moins un agent oxydant, elle doit alors être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute 25 oxydation prématuée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie 30 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

5

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

10 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, et lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme au moins une base d'oxydation et/ou au moins un coupleur, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique tel que 15 défini précédemment, au moins un colorant direct nitré benzénique et au moins une base d'oxydation et/ou au moins un coupleur et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

20

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie 25 ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en 30 limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2 DE TEINTURE

5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
2-amino 5-hydroxy nitrobenzène (colorant direct nitré benzénique)	0,35	-
2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-amino nitro benzène (colorant direct nitré benzénique)	-	0,25
Colorant direct cationique orangé de structure (I4)	0,065	-
Colorant direct cationique rouge de structure (I1)	-	0,04
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) : Support de teinture commun :

10

- Ethanol 20,0 g

- Nonyl phénol oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde
d'éthylène vendu sous la dénomination

IGEPAL NR 9 OR par la société RHODIA CHEMIE 8,0 g

15 - 2-amino-2-méthyl-1-propanol q.s. pH = 7,5

20 puis séchés.

Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Cuivré
2	Acajou rouge

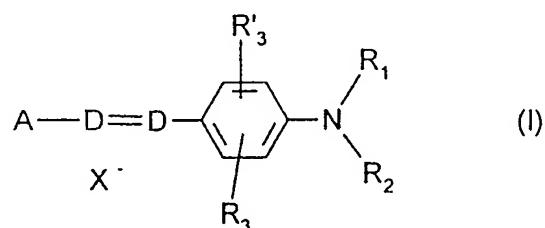
REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins un colorant direct cationique choisi parmi :

a) les composés de formule (I) suivante :

10



dans laquelle :

D représente un atome d'azote ou le groupement -CH,

15

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical -CN, -OH ou -NH₂ ; ou forment avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné ou azoté, pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₄ ; un radical 4'-aminophényle,

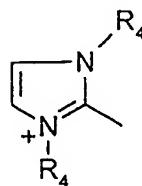
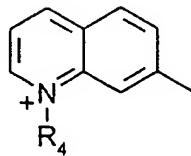
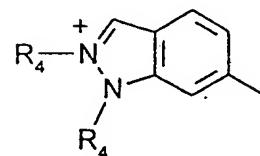
20

R₃ et R'₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène choisi parmi le chlore, le brome, l'iode et le fluor, un radical cyano, alcoxy en C₁-C₄ ou acétyloxy,

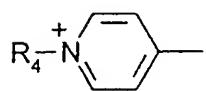
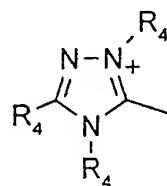
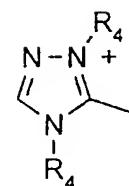
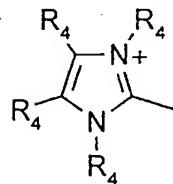
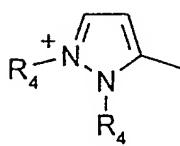
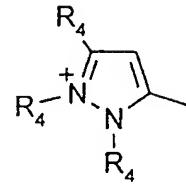
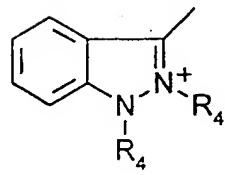
25

X⁻ représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

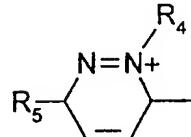
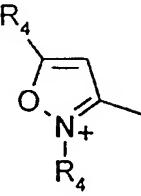
A représente un groupement choisi par les structures A1 à A19 suivantes :

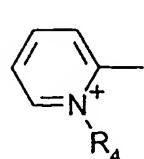
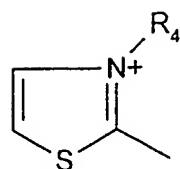
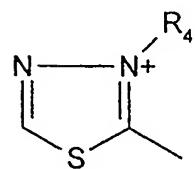
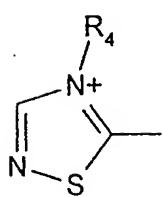
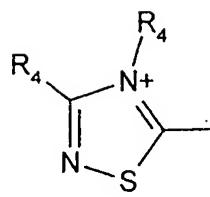
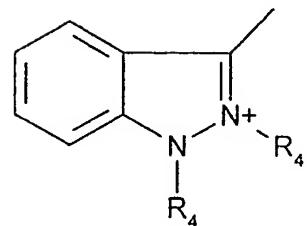
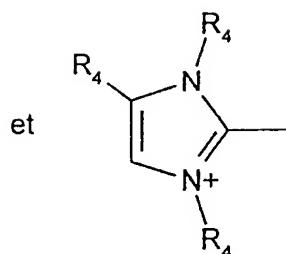
A₁A₂A₃

5

A₄A₅A₆A₇A₈A₉

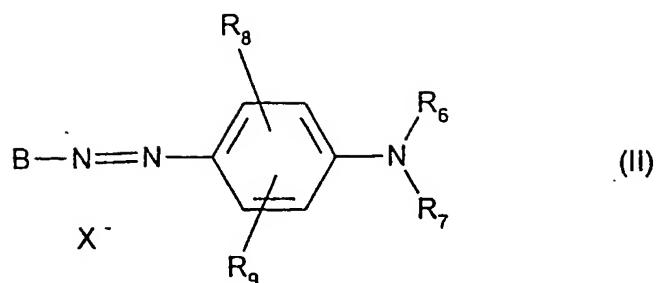
10

A₁₀A₁₁A₁₂

A₁₃A₁₄A₁₅A₁₆A₁₇A₁₈A₁₉

dans lesquelles R₄ représente un radical alkyle en C₁-C₄ pouvant être substitué par un radical hydroxyle et R₅ représente un radical alcoxy en C₁-C₄, sous réserve que lorsque D représente -CH, que A représente A₄ ou A₁₃ et que R₃ est différent d'un radical alcoxy, alors R₁ et R₂ ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène ;

b) les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle :

5 R_6 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ,

R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec R₆ un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄.

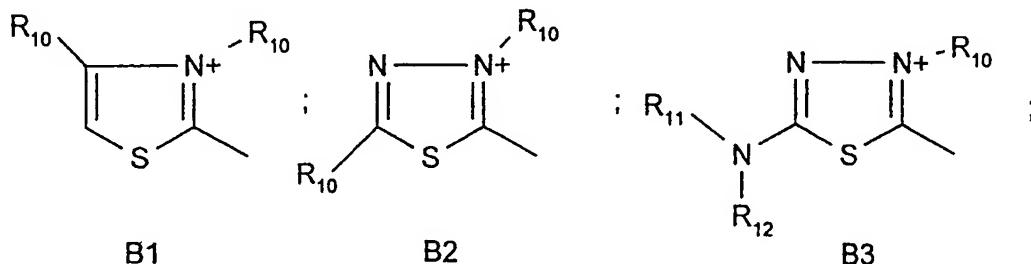
R_8 et R_9 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le bromé, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy en C_1 - C_4 , un radical -CN,

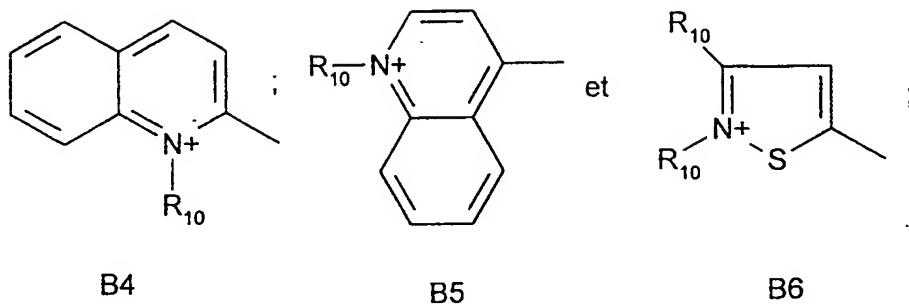
15

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B6 suivantes :

20

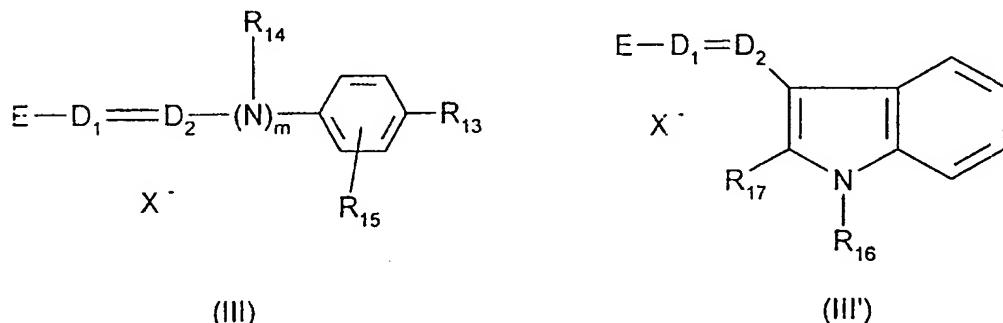




dans lesquelles R_{10} représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 ;

5

c) les composés de formules (III) et (III') suivantes :



10

dans lesquelles :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un radical alcoxy en C_1 - C_4 , un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor ou un radical amino,

15

R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou forme avec un atome de carbone du cycle benzénique un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou substitué par un ou plusieurs groupements alkyle en C_1-C_4 ,

20 R_{15} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor,

R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

5 D_1 et D_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'azote ou le groupement -CH,

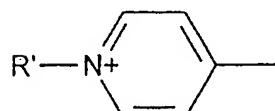
$m = 0$ ou 1 ,

10 étant entendu que lorsque R_{13} représente un groupement amino non substitué, alors D_1 et D_2 représentent simultanément un groupement -CH et $m = 0$,

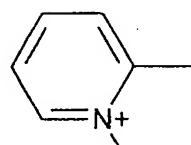
X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

15

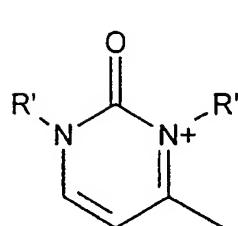
E représente un groupement choisi par les structures E1 à E8 suivantes :



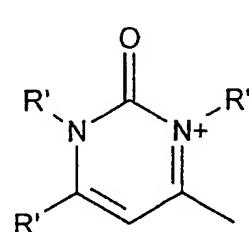
:



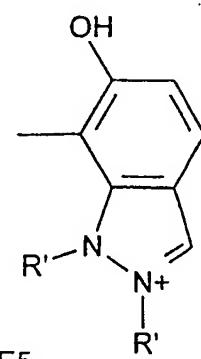
:

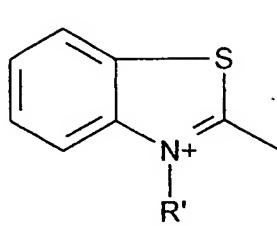


:

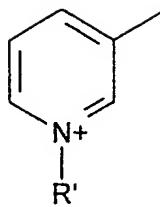


:

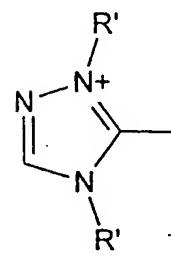




E6



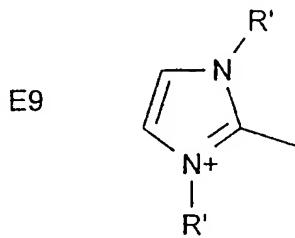
E7



E8

dans lesquelles R' représente un radical alkyle en C₁-C₄ ;

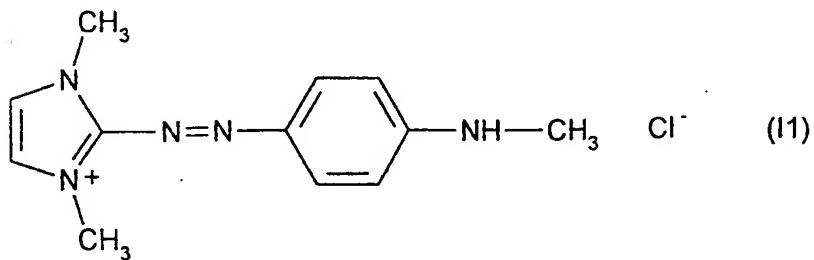
5 lorsque m = 0 et que D₁ représente un atome d'azote, alors E peut également désigner un groupement de structure E9 suivante :

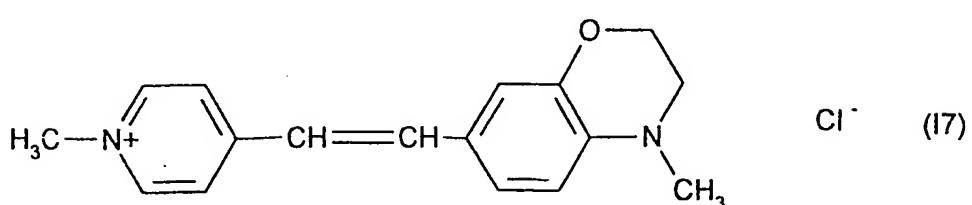
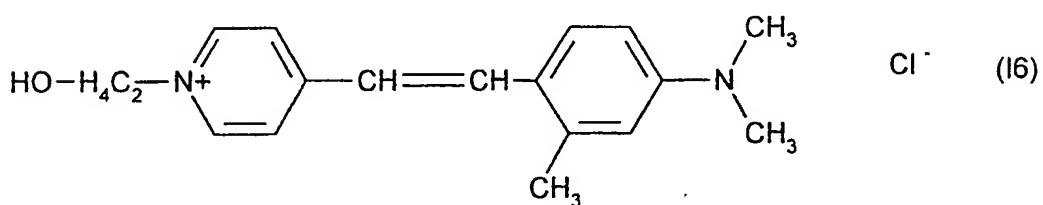
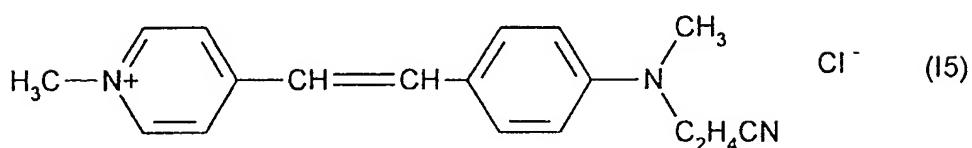
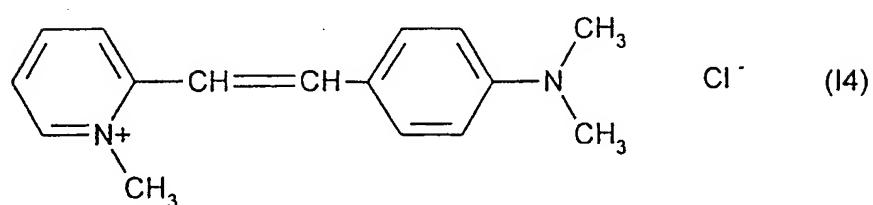
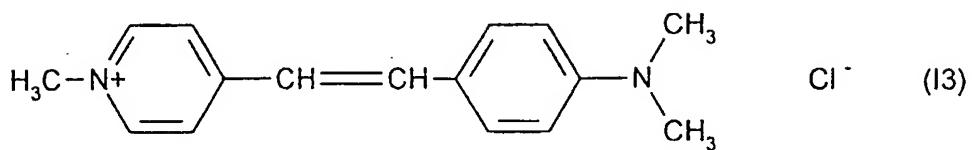
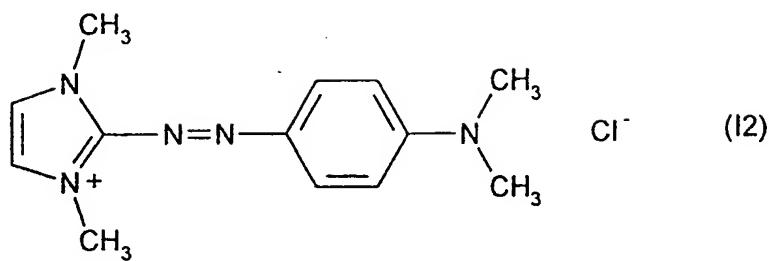


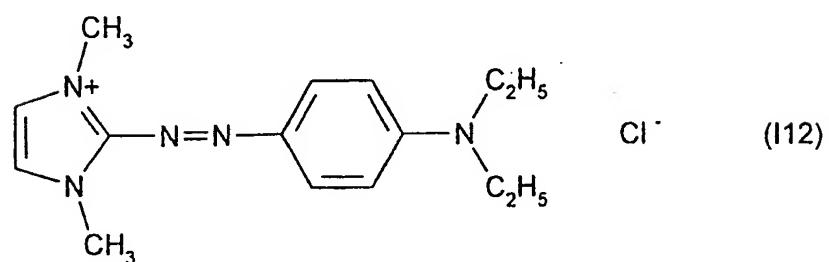
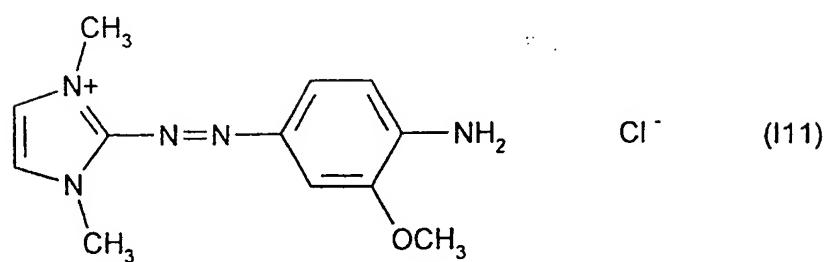
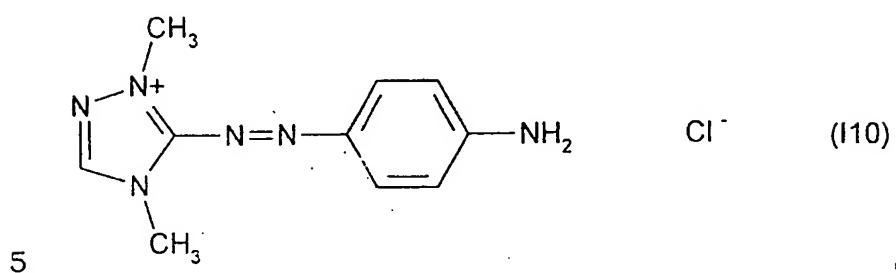
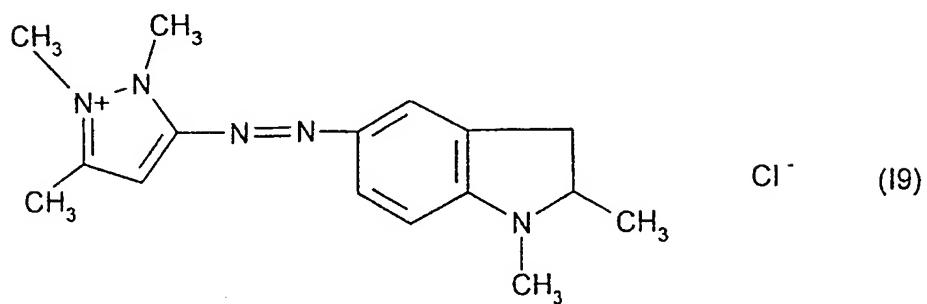
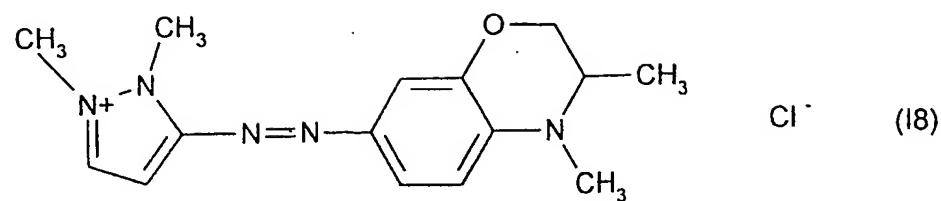
10 dans laquelle R' représente un radical alkyle en C₁-C₄,

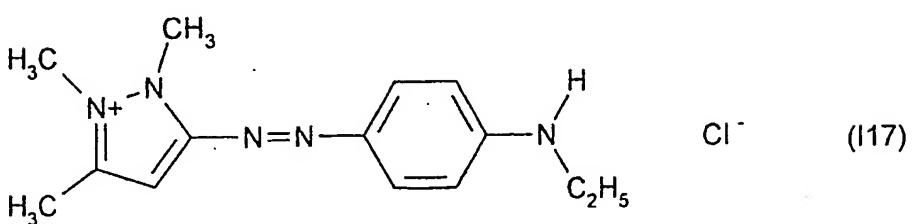
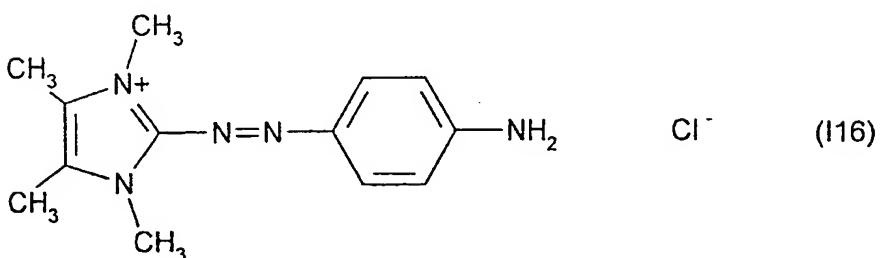
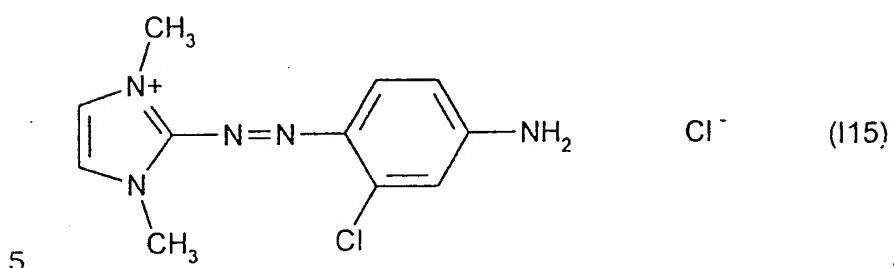
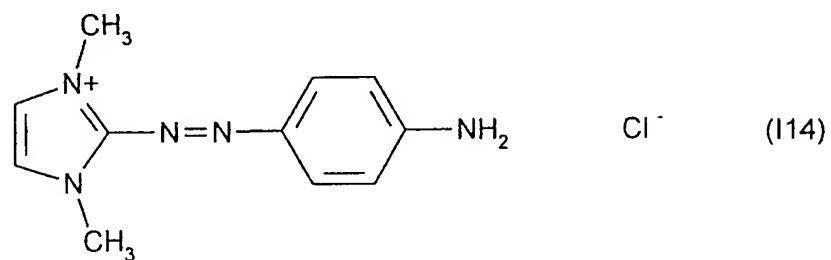
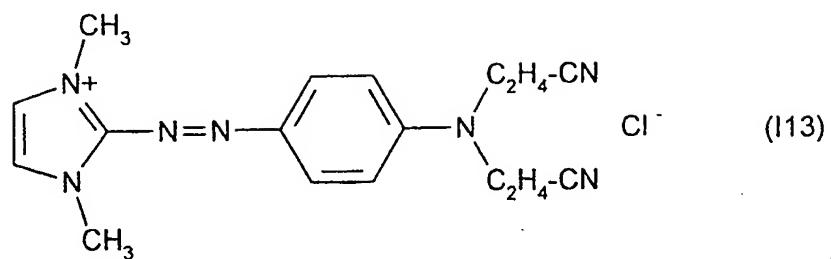
- et au moins un colorant direct nitré benzénique.

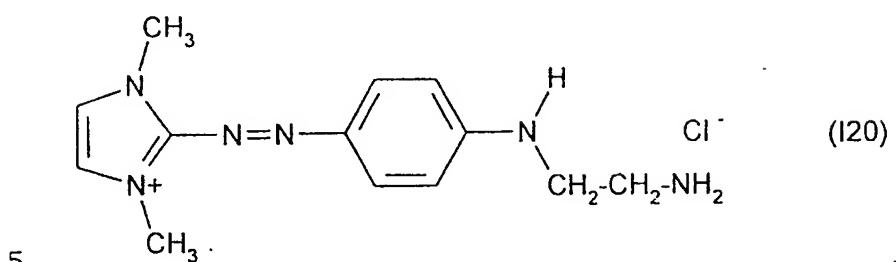
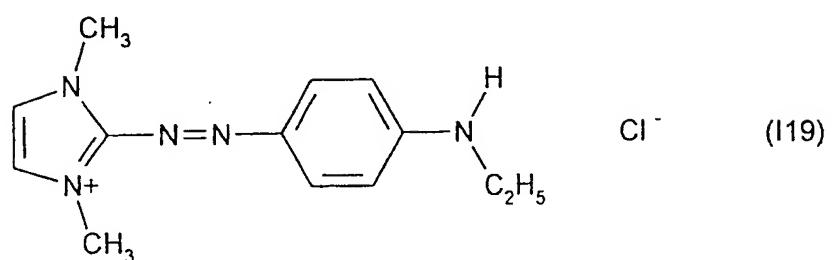
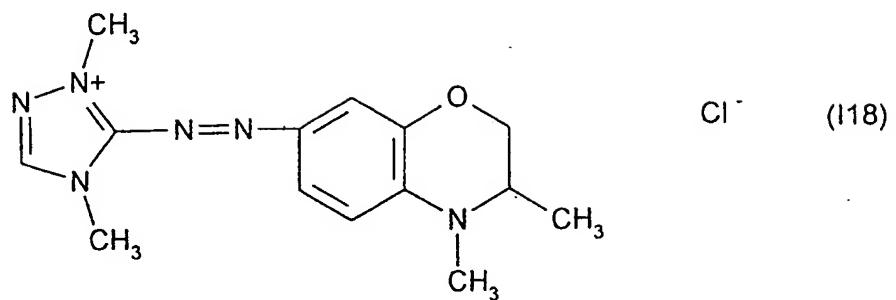
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (I1) à (I52) suivantes :



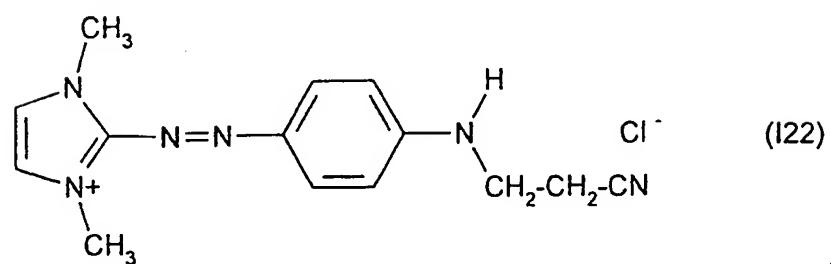
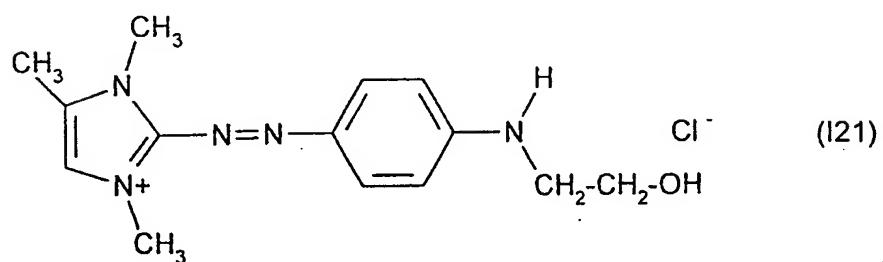


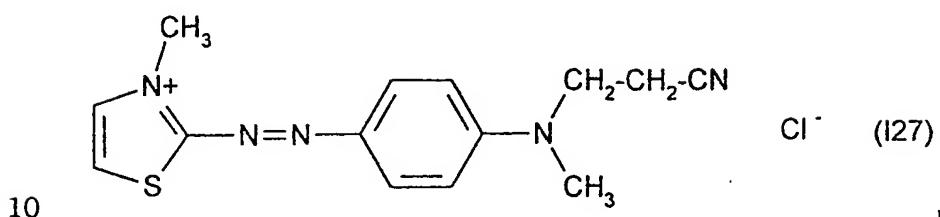
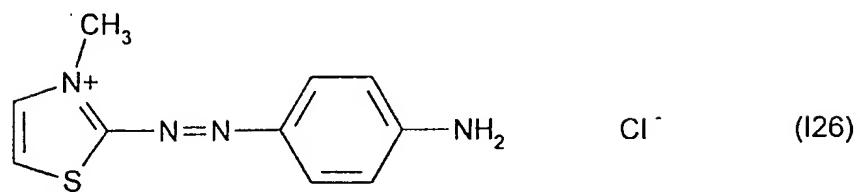
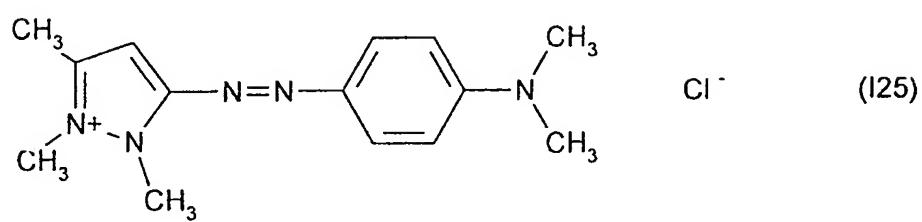
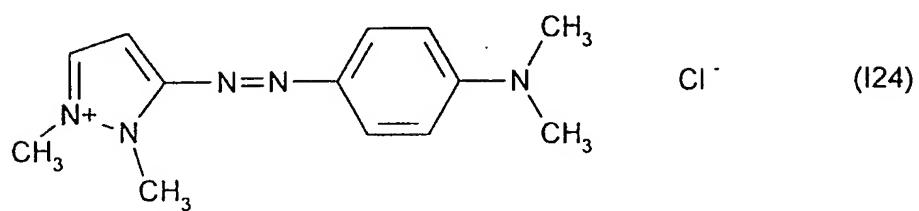
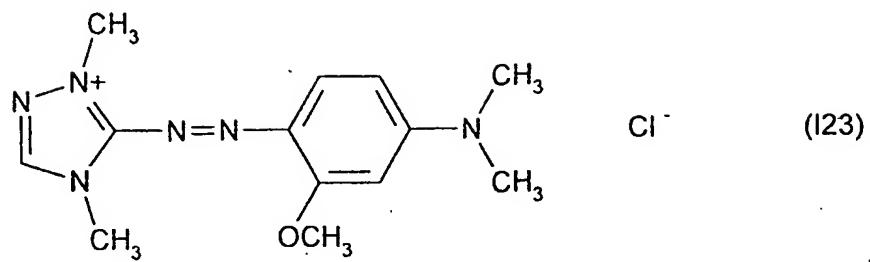


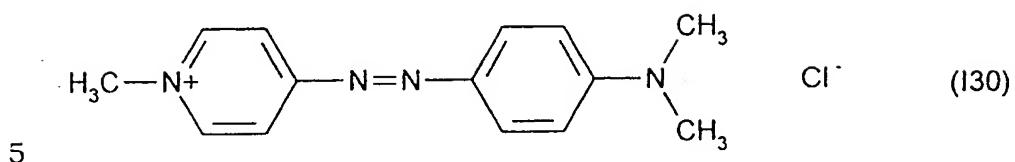
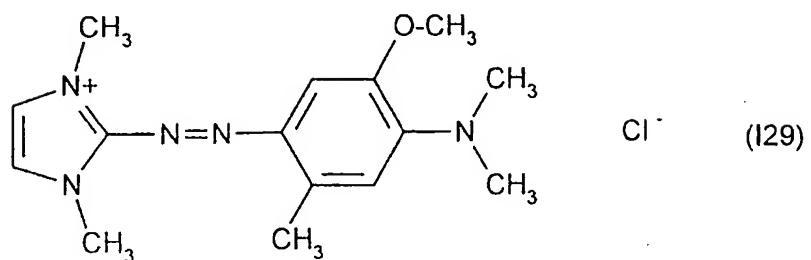
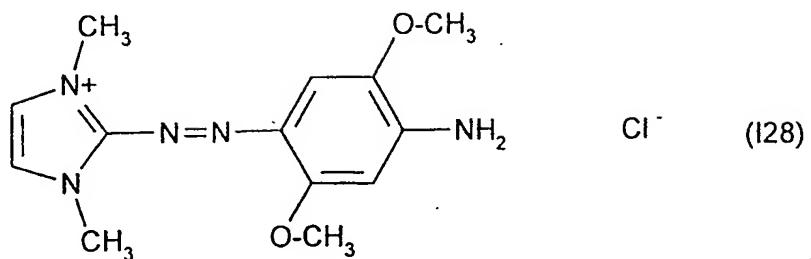




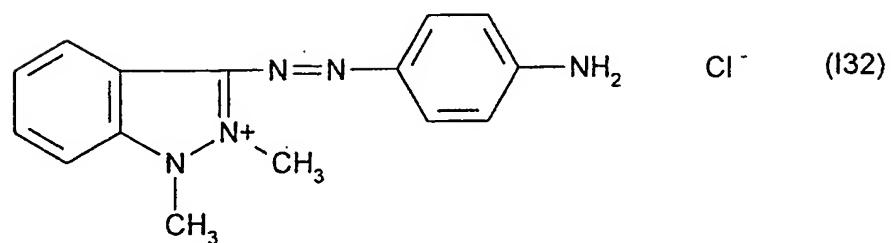
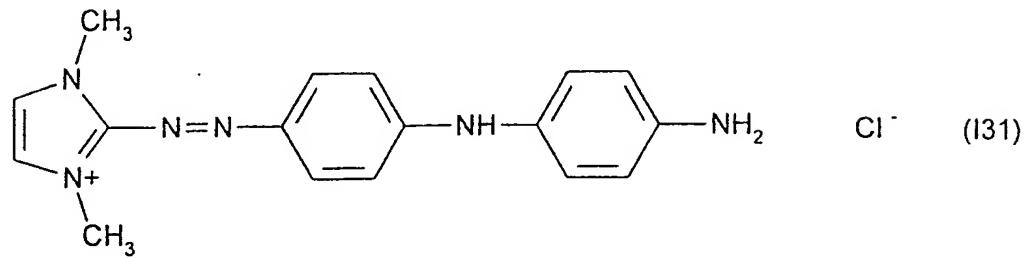
5



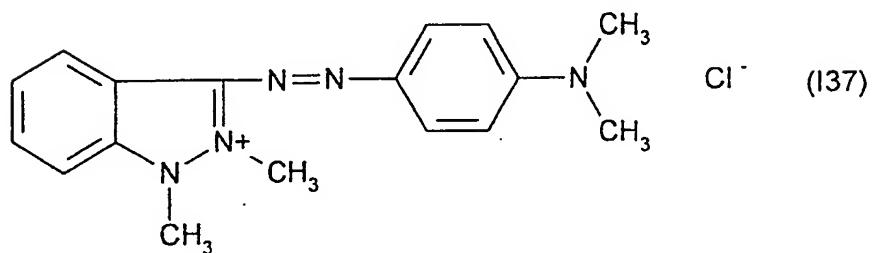
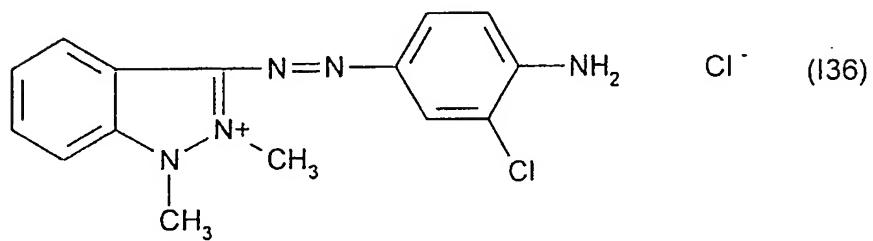
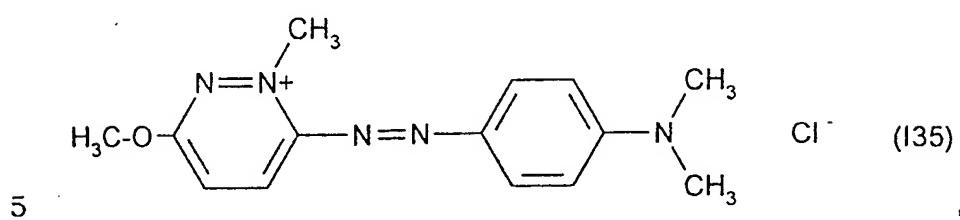
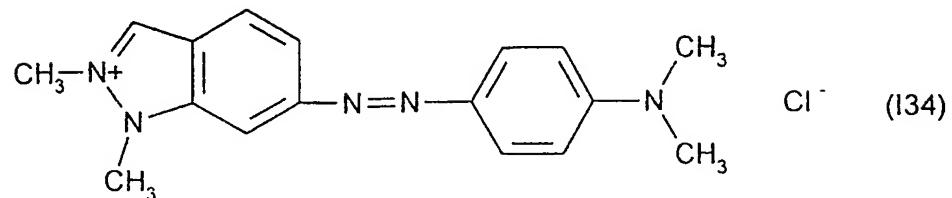
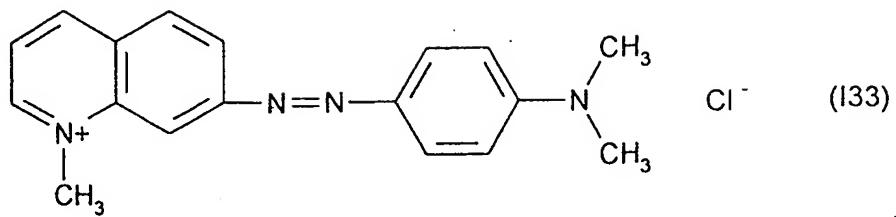


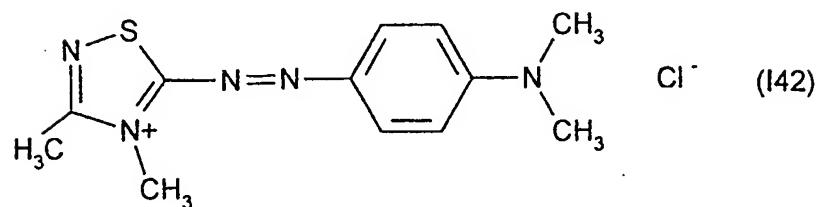
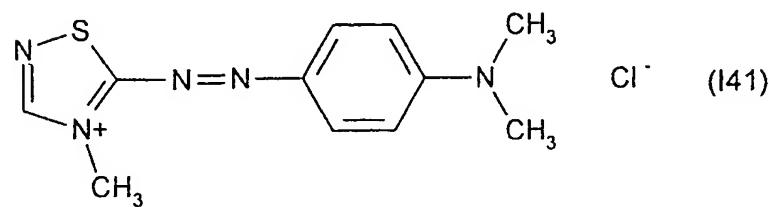
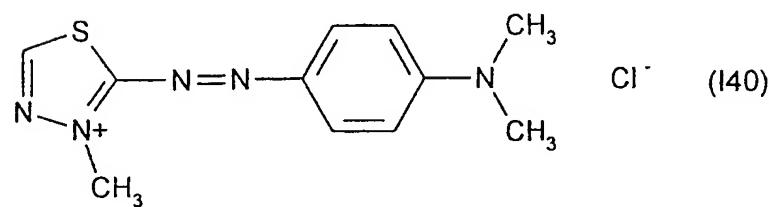
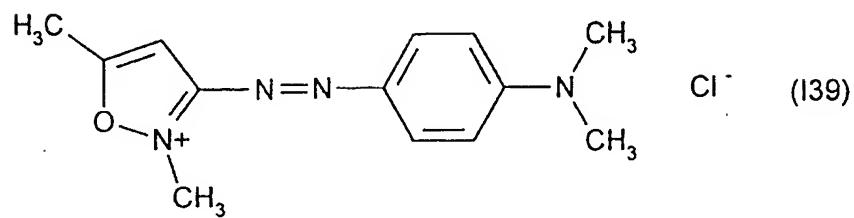
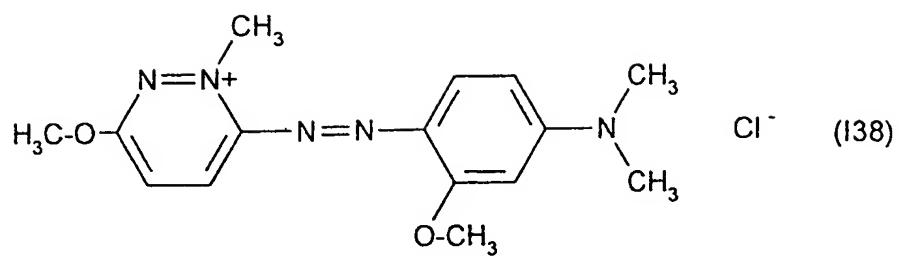


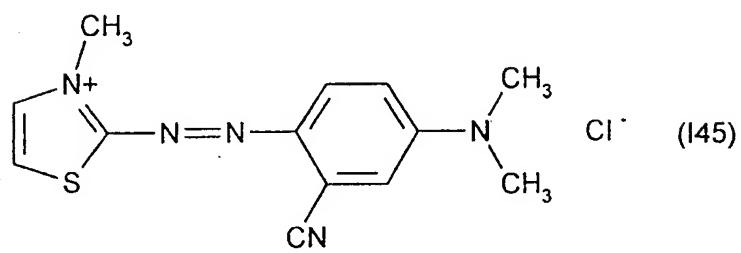
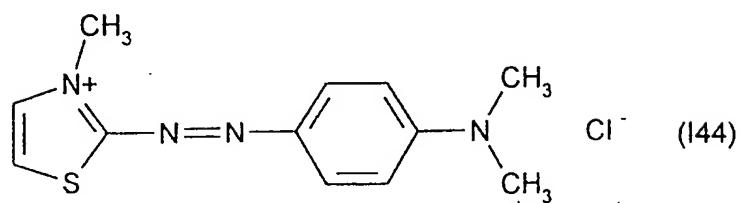
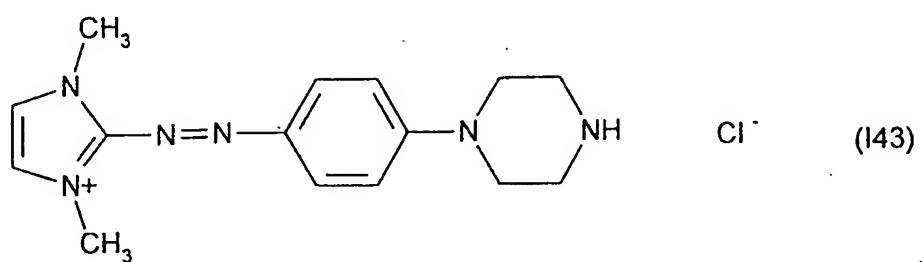
5



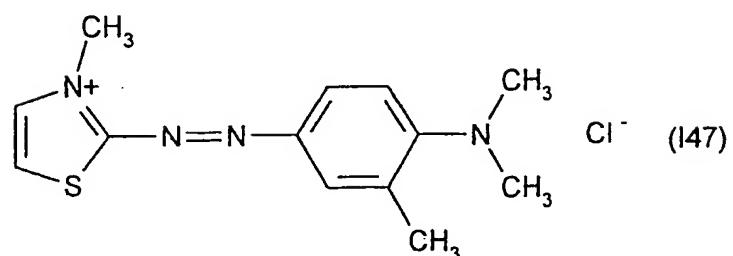
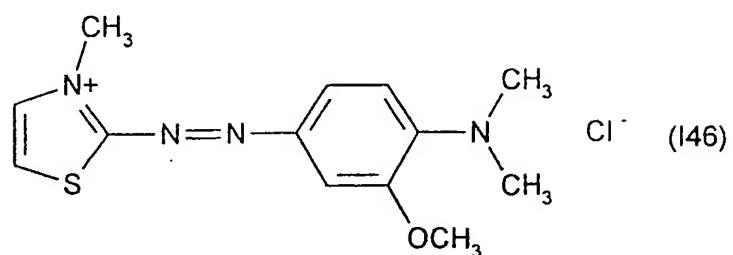
10

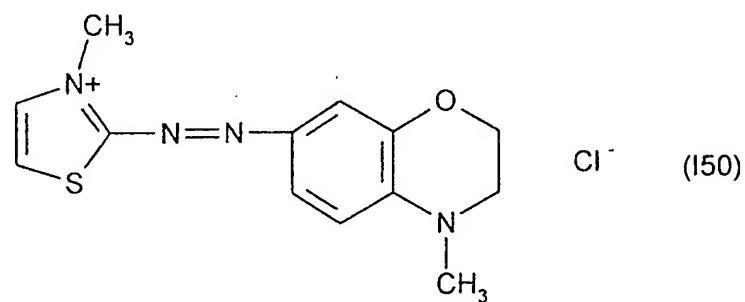
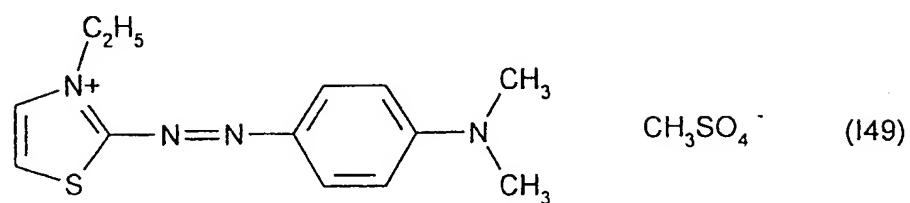
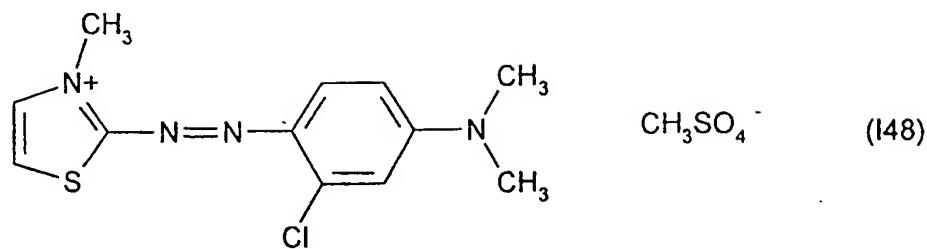




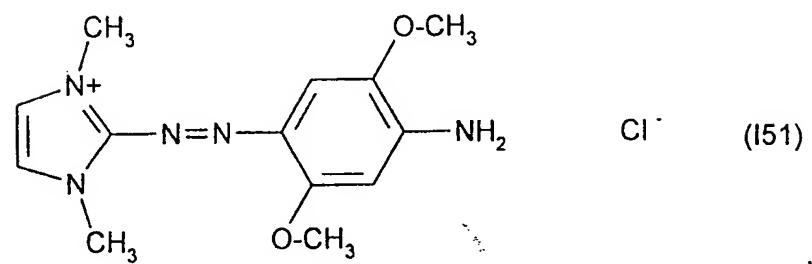


5

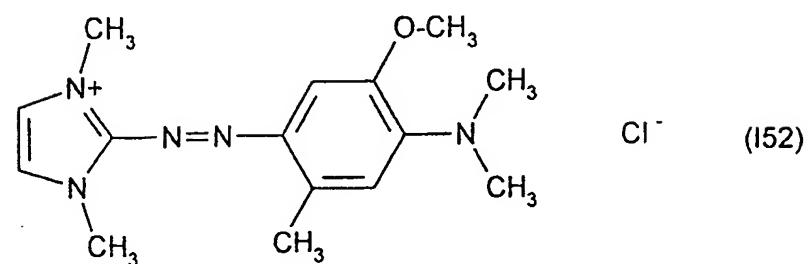




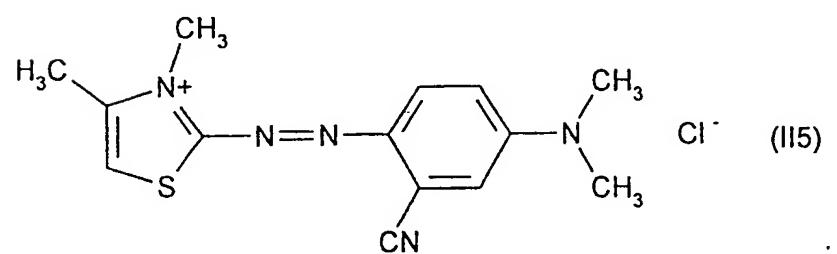
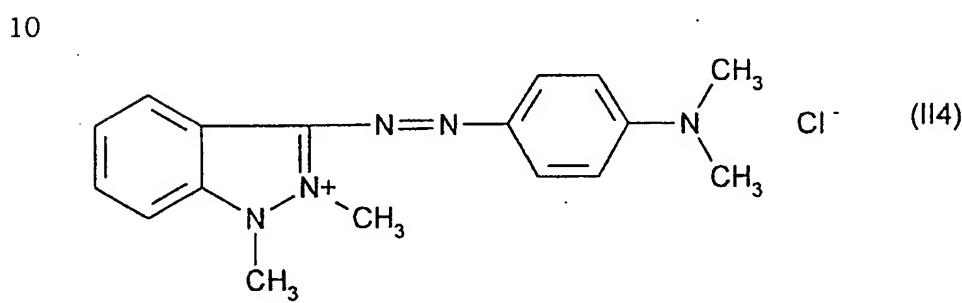
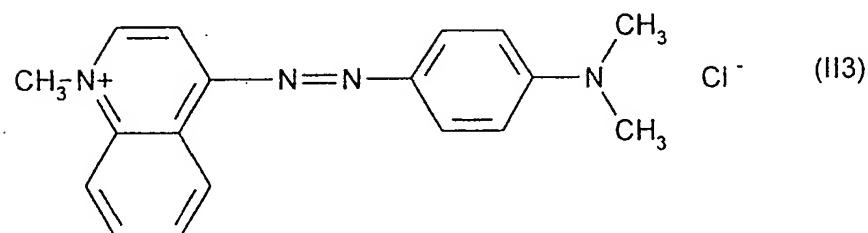
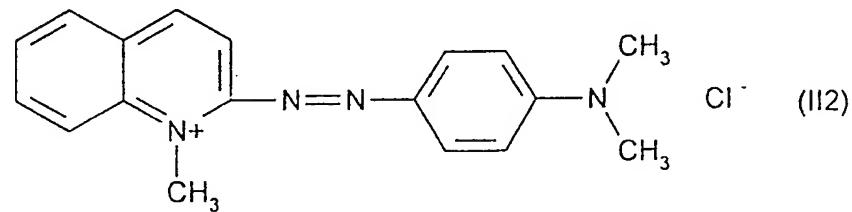
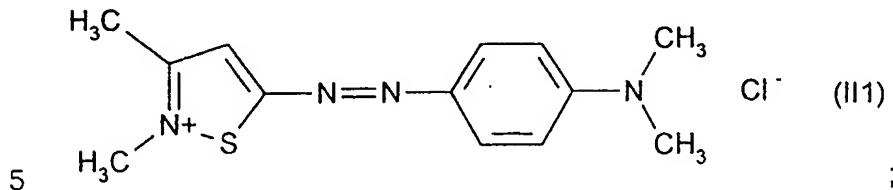
5

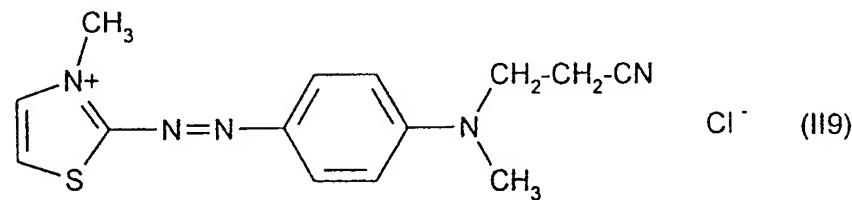
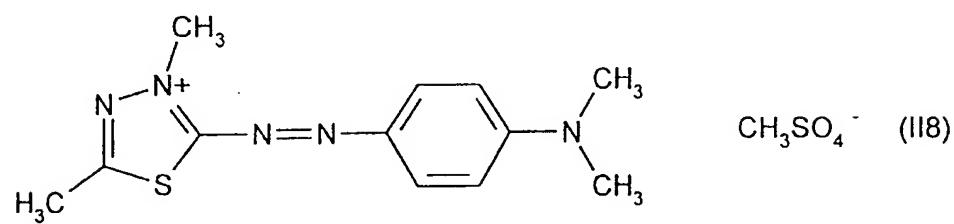
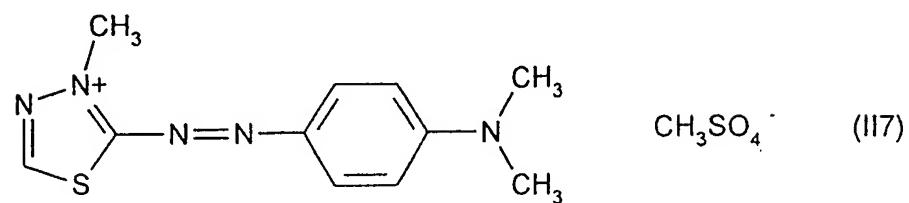
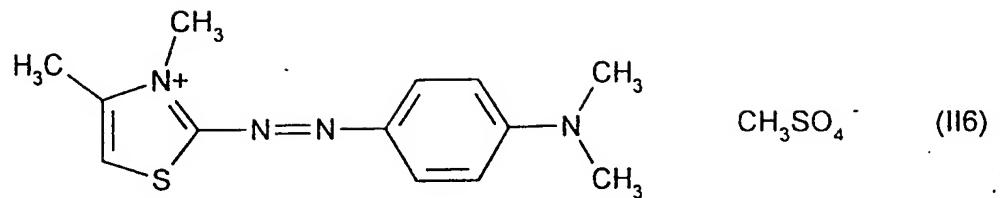


, et

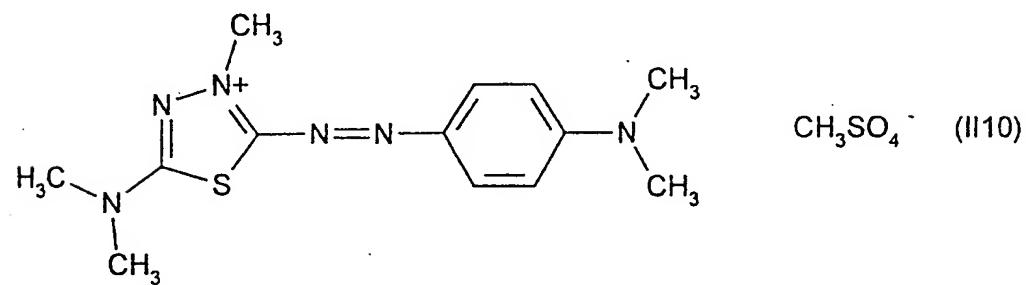


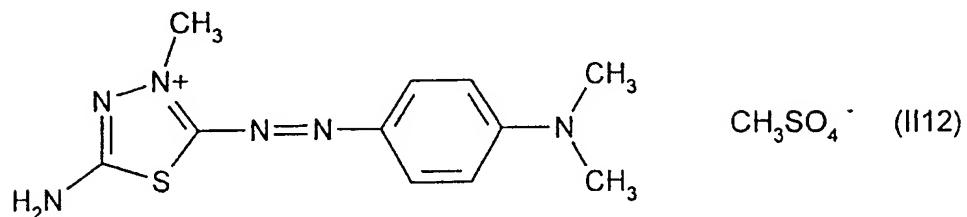
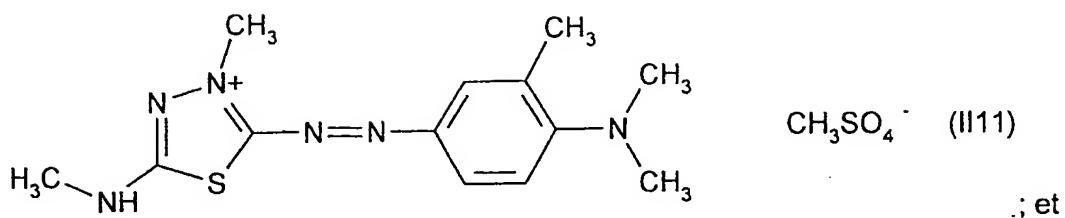
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (II) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (II1) à (II12) suivantes :



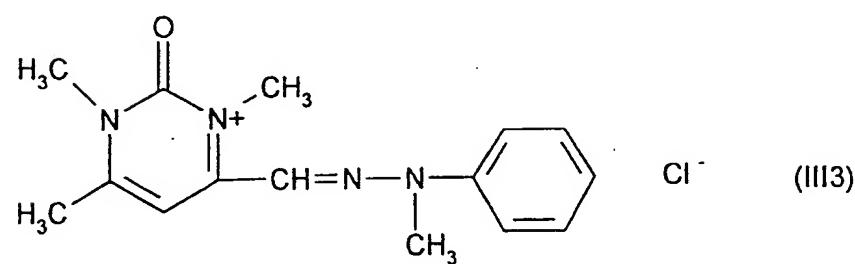
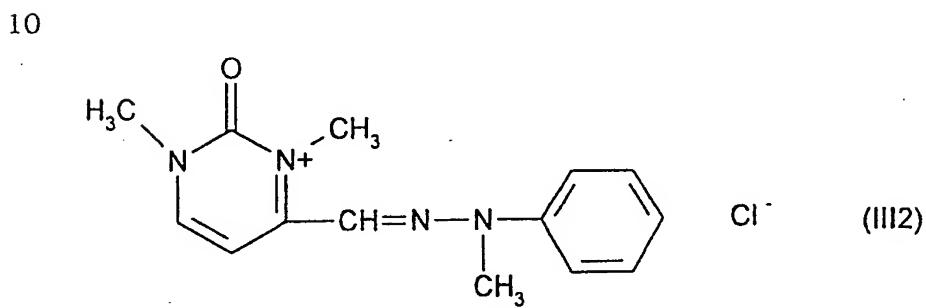
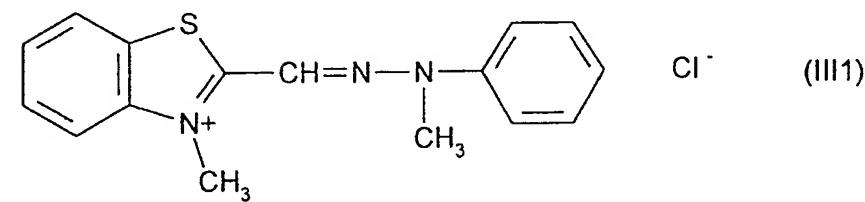


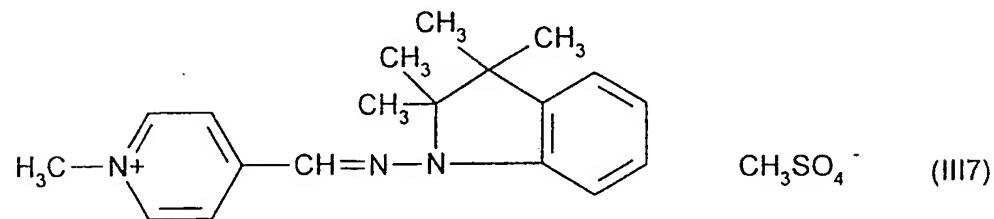
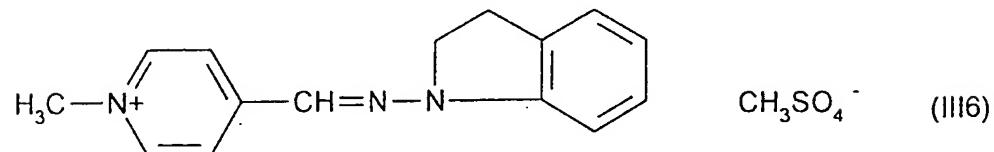
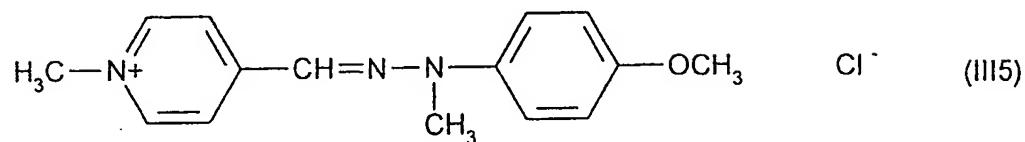
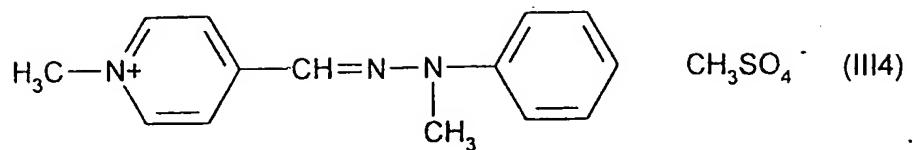
10



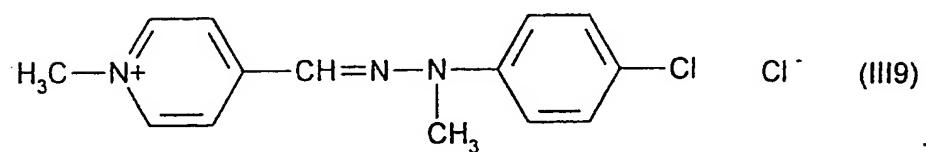
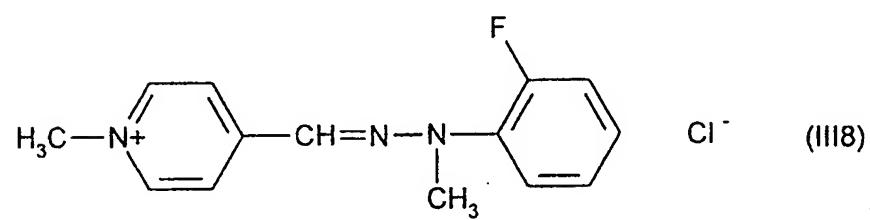


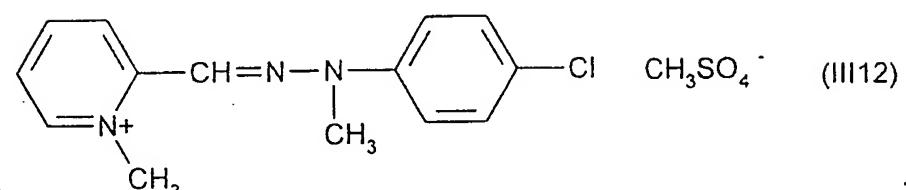
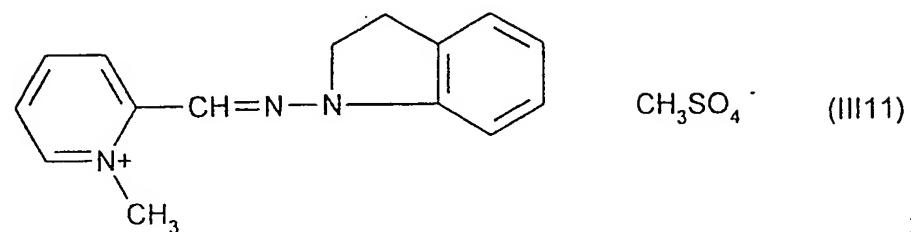
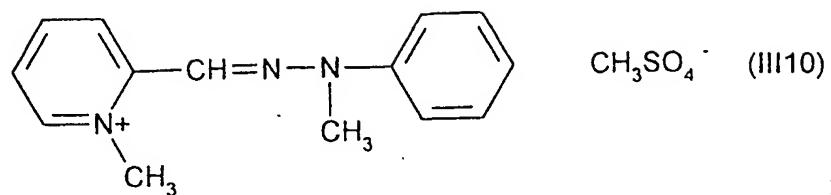
5 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III) sont choisis parmi les composés répondant aux structures (III1) à (III18) suivantes :



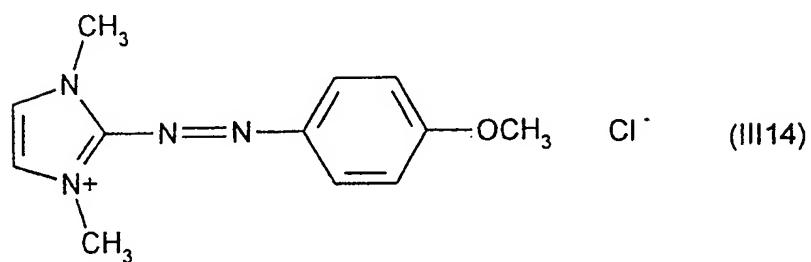
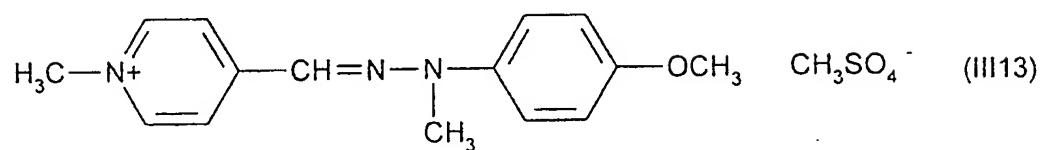


10

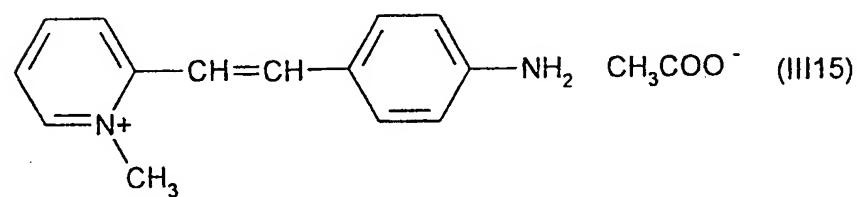


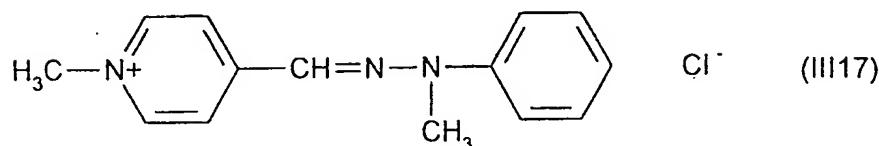
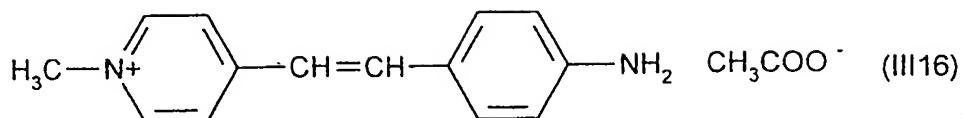


5



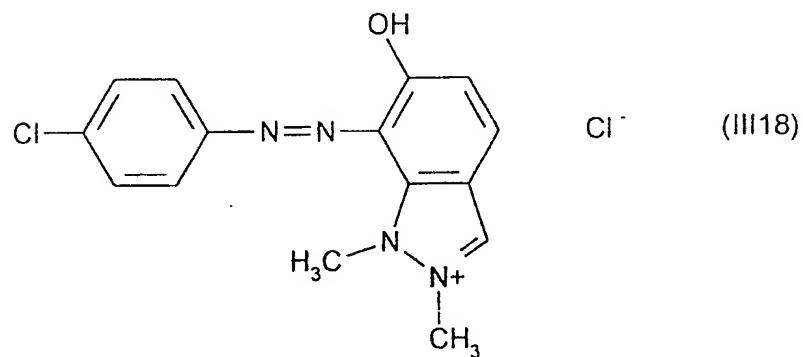
10



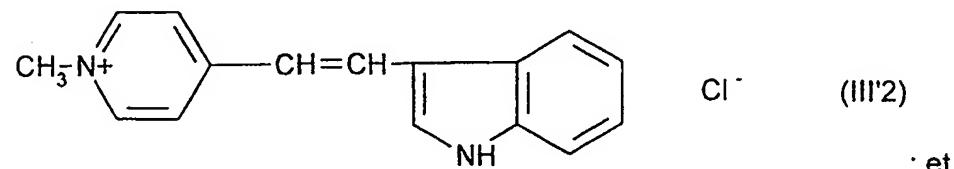
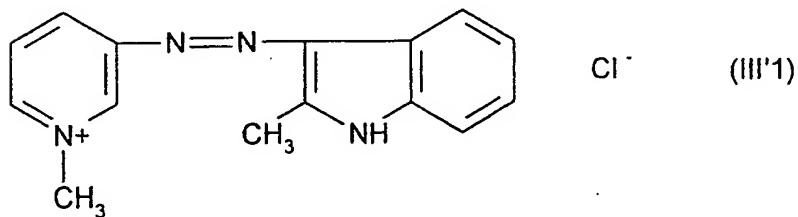


; et

5

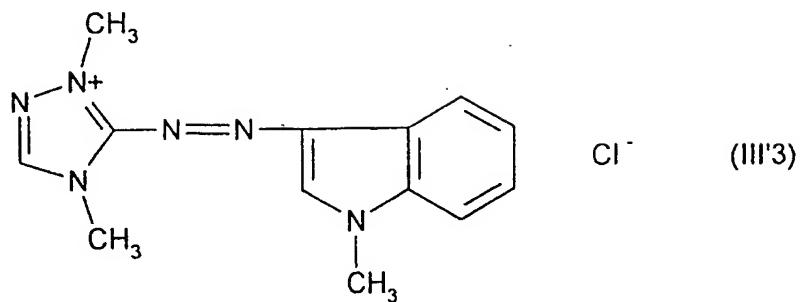


5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (III') sont choisis parmi citer les composés 10 répondant aux structures (III'1) à (III'3) suivantes :



; et

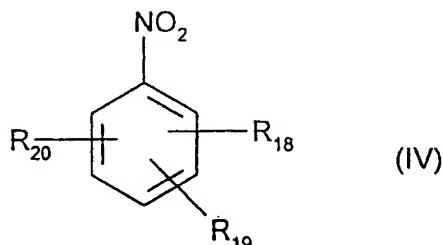
15



6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques représentent de 5 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs cationiques représentent de 0,05 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants directs nitrés benzéniques sont choisis parmi les composés de formule (IV) suivante :



15 dans laquelle :

- R₁₈ représente un radical amino ; un radical amino monosubstitué ou disubstitué par un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, monoalkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)amino alkyle en C₁-C₄, uréidoalkyle en C₁-C₄, aryle, aryle dont le cycle aryle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, amino ou dialkyl(C₁-C₄)amino,

- R_{19} représente un atome d'hydrogène ; un radical amino ; hydroxyle ; alkyle en C_1 - C_4 ; alcoxy en C_1 - C_4 ; monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 ; polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 ; monohydroxyalcoxy en C_1 - C_4 ; polyhydroxyalcoxy en C_2 - C_4 ; aminoalcoxy en C_1 - C_4 ; un radical amino monosubstitué ou disubstitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , aminoalkyle en C_1 - C_4 , monoalkyl(C_1 - C_4)amino alkyle en C_1 - C_4 , dialkyl(C_1 - C_4)amino alkyle en C_1 - C_4 , uréidoalkyle en C_1 - C_4 , aryle, aryle dont le cycle aryle est substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, amino ou dialkyl(C_1 - C_4)amino ;
- 10 - R_{20} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical, alkyle en C_1 - C_4 , ou un groupement nitro.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les colorants nitrés benzéniques de formule (IV) sont choisis parmi :

- 15 - le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 4-N-(β -uréidoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 4-(N-éthyl N- β -hydroxyéthyl)amino 1-N-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 5-méthyl nitrobenzène,
- le 5-chloro 3-N-(éthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène,
- 20 - le 5-amino 3-chloro 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-N-(γ -hydroxypropyl)amino 5-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 5-hydroxy 2-N-(γ -hydroxypropyl)amino nitrobenzène,
- le 1,3-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 4-chloro 6-nitro benzène,
- 2,4-diamino nitrobenzène,
- 25 - le 3,4-diamino nitrobenzène,
- le 2,5-diamino nitrobenzène,
- le 3-amino 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 4-amino 3-hydroxy nitrobenzène,
- le 5-amino 2-hydroxy nitrobenzène,
- 30 - le 2-amino 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 4-amino 3-hydroxy nitrobenzène,
- le 5-amino 2-hydroxy nitrobenzène,

- le 2-amino 3-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2,5-N,N'-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- 5 - le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-méthyl N-β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2,5-N,N'-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- 10 - le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 3-méthoxy 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 4-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- le 2-amino 3-méthyl nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-amino nitrobenzène,
- 15 - le 2-amino 4-chloro 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-méthoxy nitrobenzène,
- le 2-amino 5-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- 20 - le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 3-amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 3-β-hydroxyéthoxy 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 4-β,γ-dihydroxypropoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- 25 - le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-β,γ-dihydroxypropoxy nitrobenzène,
- le 2-hydroxy 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 4-méthyl 5-amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-isopropyl 5-N-(méthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-méthyl N-β,γ-dihydroxypropyl)amino nitrobenzène,
- 30 - le 3-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β,γ-dihydroxypropyl)amino nitrobenzène,

- le 2-amino 4-méthyl 5-hydroxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-méthoxy nitrobenzène,

5 - le 2-N-(méthyl)amino 5-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,

- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-N,N-(diméthyl)amino nitrobenzène,
- le 3-amino 4-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,

10 - le 3-β-aminoéthoxy 4-amino nitrobenzène,

- le 2-N-(méthyl)amino 5-(N-δ-amino n-butyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(γ-amino n-propyl)amino 5-N,N-(diméthyl)amino nitrobenzène,
- le 3-méthoxy 4-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-amino nitrobenzène,

15 - le 2-amino 4-chloro 5-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,

- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-méthoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène,

20 - le 3-β-hydroxyéthoxy 4-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,

- le 2-amino 5-aminoéthoxy nitrobenzène,
- le 3-hydroxy 4-N-(β-aminoéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène,
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène,

25 - l' [hydroxy-2 N-(β-hydroxyéthyl)amino-3 nitro-6] benzyloxy]-2 éthylamine, et

- l' [hydroxy-2 N-(β-hydroxypropyl)amino-3 nitro-6] benzyloxy]-2 éthylamine.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les colorants nitrés benzéniques de formule (IV) sont choisis parmi :

30 - le 2-amino 4-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,

- le 4-N-(β-uréidoéthyl)amino nitrobenzène,

- le 4-(N-éthyl N-β-hydroxyéthyl)amino 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-méthyl nitrobenzène,
- le 5-chloro 3-N-(éthyl)amino 4-hydroxy nitrobenzène,
- le 5-amino 3-chloro 4-hydroxy nitrobenzène,

5 - le 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,

- le 5-hydroxy 2-N-(γ-hydroxypropyl)amino nitrobenzène,
- le 1,3-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 4-chloro 6-nitro benzène,
- le 3,4-diamino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-hydroxy nitrobenzène,

10 - le 2-amino 3-hydroxy nitrobenzène,

- le 2-amino 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino nitrobenzène,
- le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-hydroxy nitrobenzène,

15 - le 2-N-(β-hydroxyéthyl)amino 5-amino nitrobenzène,

- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 4-méthoxy nitrobenzène, et
- le 2-N-(β-aminoéthyl)amino 5-β-hydroxyéthoxy nitrobenzène.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
20 caractérisée par le fait que le ou les colorants nitrés benzéniques représentent de 0,0005 à 15 % en poids de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

12 Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les colorants nitrés benzéniques représentent de 0,005 à 10 % en poids de la
25 composition tinctoriale prête à l'emploi.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation
choisies parmi les paraphénylénediamines, les para-aminophénols, les
30 orthophénylénediamines et les bases hétérocycliques et/ou un ou plusieurs
coupleurs choisis parmi les méta-phénylénediamines, les méta-aminophénols, les
métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés

indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyridiniques, pyrimidiniques et pyrrolidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

10

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins un agent oxydant.

25 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes.

30 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les enzymes sont choisies parmi les peroxydases et les oxydo-réductases à deux électrons.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les oxydo-réductases à deux électrons sont choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

5

21. Composition selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

10 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

15 23. Composition selon la revendication 22, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisée par le fait qu'elle renferme un donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons, choisi parmi l'acide urique et ses sels.

25 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.

30 27. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi

· telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait qu'il comporte une 5 étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant direct cationique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, au moins un colorant direct nitré benzénique et au moins une base d'oxydation et/ou au moins un coupleur et, d'autre part, une composition (B) 10 renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

29. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait 15 qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 28 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 28.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 98/02145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 025 301 A (G.LANG) 24 May 1977 see claims 1,2,12,13 see column 2, line 35-38 see example 9 ----- X US 3 985 499 A (G.LANG, A.BUGAUT) 12 October 1976 see claims 1,6 see column 9-14 see example 45 -----	1,6,7, 13-18, 25-27 1-3,6-9, 11-13, 16,25-27

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 1998

Date of mailing of the international search report

10/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peeters, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4025301	A 24-05-1977	LU	71015 A	19-08-1976
		BE	833864 A	26-03-1976
		CA	1051876 A	03-04-1979
		CH	614120 A	15-11-1979
		DE	2543100 A	15-04-1976
		FR	2285851 A	23-04-1976
		GB	1497095 A	05-01-1978
US 3985499	A 12-10-1976	LU	70835 A	19-08-1976
		BE	784359 A	04-12-1972
		CA	1021324 A	22-11-1977
		CA	1020463 A	08-11-1977
		CH	560539 A	15-04-1975
		DE	2227214 A	14-12-1972
		FR	2140205 A	12-01-1973
		GB	1360562 A	17-07-1974
		LU	63287 A	22-01-1973
		US	3869454 A	04-03-1975
		US	4151162 A	24-04-1979
		LU	64565 A	16-07-1973
		BE	832887 A	01-03-1976
		CA	1051875 A	03-04-1979
		CH	581997 A	30-11-1976
		DE	2538363 A	13-05-1976
		FR	2282860 A	26-03-1976
		GB	1491930 A	16-11-1977

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR 98/02145

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>US 4 025 301 A (G.LANG) 24 mai 1977</p> <p>voir revendications 1,2,12,13</p> <p>voir colonne 2, ligne 35-38</p> <p>voir exemple 9</p> <p>---</p> <p>US 3 985 499 A (G.LANG, A.BUGAUT) 12 octobre 1976</p> <p>voir revendications 1,6</p> <p>voir colonne 9-14</p> <p>voir exemple 45</p> <p>-----</p>	1,6,7, 13-18, 25-27
X		1-3,6-9, 11-13, 16,25-27



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peeters, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Carte Internationale No

PCT/FR 98/02145

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4025301	A 24-05-1977	LU BE CA CH DE FR GB	71015 A 833864 A 1051876 A 614120 A 2543100 A 2285851 A 1497095 A	19-08-1976 26-03-1976 03-04-1979 15-11-1979 15-04-1976 23-04-1976 05-01-1978
US 3985499	A 12-10-1976	LU BE CA CA CH DE FR GB LU US US LU BE CA CH DE FR GB	70835 A 784359 A 1021324 A 1020463 A 560539 A 2227214 A 2140205 A 1360562 A 63287 A 3869454 A 4151162 A 64565 A 832887 A 1051875 A 581997 A 2538363 A 2282860 A 1491930 A	19-08-1976 04-12-1972 22-11-1977 08-11-1977 15-04-1975 14-12-1972 12-01-1973 17-07-1974 22-01-1973 04-03-1975 24-04-1979 16-07-1973 01-03-1976 03-04-1979 30-11-1976 13-05-1976 26-03-1976 16-11-1977